

THÈSE

PRÉSENTÉE

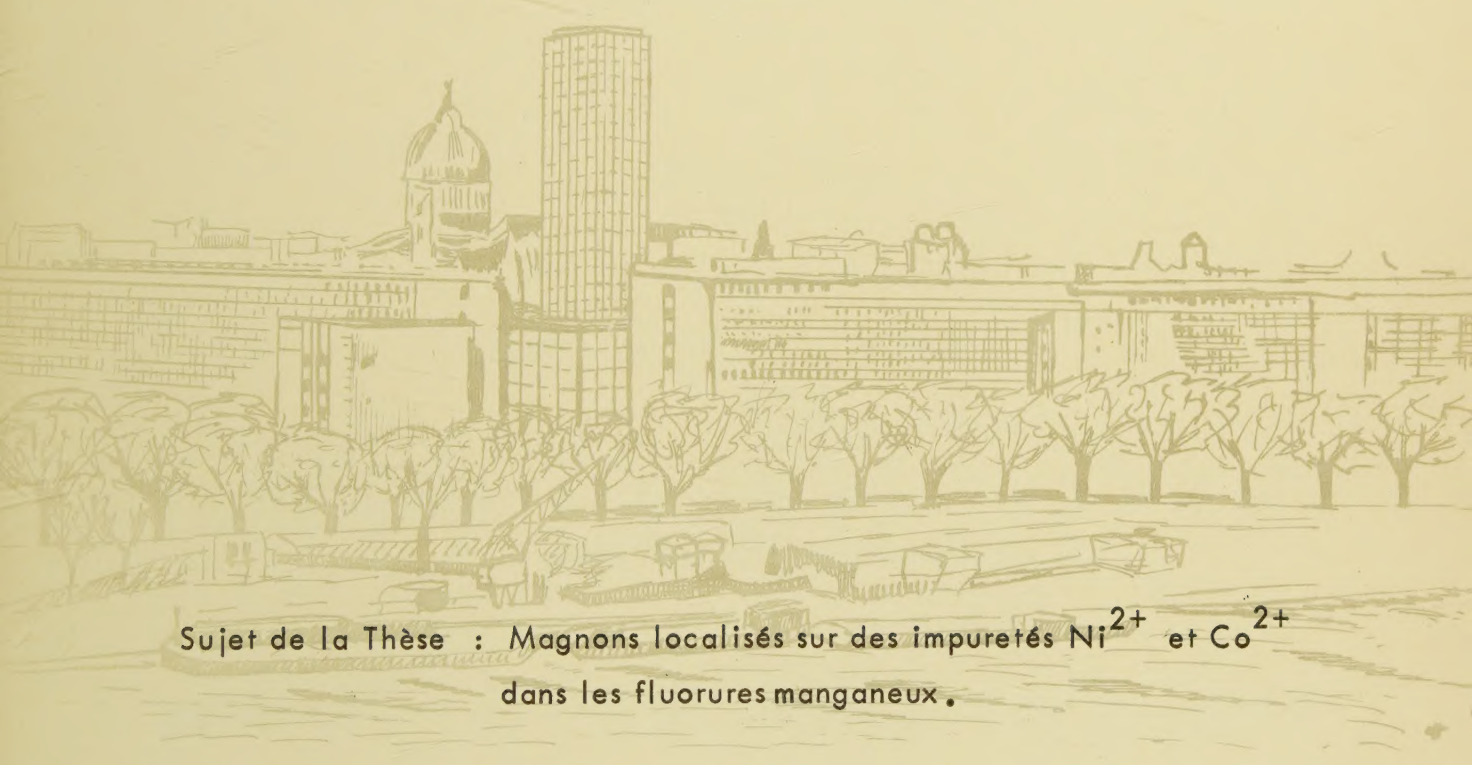
A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges PARISOT



Sujet de la Thèse : Magnons localisés sur des impuretés Ni^{2+} et Co^{2+}
dans les fluorures manganéux.

Soutenue le 16 Décembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. BALKANSKI

Président

FRIEDEL

Examineur

NOZIERES

-

MOCH

-

HANUS

-



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556001_0030

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à l' UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Georges PARISOT

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences

Sujet de la Thèse : Magnons localisés sur des impuretés Ni^{2+} et Co^{2+}
dans les fluorures manganoux.

Soutenue le 16 Décembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. BALKANSKI

Président

FRIEDEL

Examineur

NOZIERES

-

MOCH

-

HANUS

-



Je remercie Monsieur le Professeur Y. ROCARD qui m'a permis d'effectuer ce travail au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure.

Je remercie Monsieur le Professeur M. BALKANSKI qui m'a accueilli au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université PARIS VI et qui, en me donnant de nombreux conseils, a témoigné d'un intérêt constant pour ces recherches effectuées sous sa direction.

Je remercie enfin Mr. J.A. BURTON et Mr. G.K. WERTHEIM qui m'ont accueilli dans leur service pendant un séjour à Bell Laboratories.

Cette étude est le résultat d'une collaboration étroite, fructueuse et amicale avec P. MOCH, R.E. DIETZ et S.J. ALLEN.

Par ses conseils inlassables, P. MOCH a participé à ma formation depuis mon entrée au laboratoire. Je lui exprime ici ma très vive reconnaissance, en particulier pour d'innombrables discussions qui ont permis d'affiner et de consolider l'interprétation des expériences. (J'ai été amené à utiliser notamment des résultats obtenus par P. MOCH avec la collaboration de C. DUGAUTIER et R. MOYAL).

R.E. DIETZ a le premier suggéré le thème de cette étude et il a su organiser un travail d'équipe de longue haleine malgré les différences géographiques. Je lui exprime ici ma profonde gratitude pour son accueil si sympathique à mon égard, pour sa vive stimulation dans tous les aspects de ce travail, et pour les multiples suggestions qu'il n'a cessé de me faire.

J'exprime aussi mes plus vifs remerciements à S.J. ALLEN, qui m'a guidé dans des problèmes délicats et qui a mis à ma disposition un matériel perfectionné de spectroscopie infrarouge, avec l'aide experte de F. DE ROSA. Je le remercie aussi pour la gentillesse de son accueil au cours de mon séjour à Bell Labs.

Je remercie H.J. GUGGENHEIM qui a préparé les matériaux utilisés dans ce travail.

Je remercie L.R. WALKER qui a mis à ma disposition des calculs inédits.

Je remercie C. DUGAUTIER, F. DE ROSA, A.E. MEIXNER, de l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

J'ai eu enfin des échanges très utiles avec M.F. THORPE, A. MISETICH, A. OSEROFF, R. WEBER et W.J.L. BUYERS (qui a également prêté des cristaux à fort dopage).

Table des matières

	Page
Chapitre I - Motivation de l'étude	1
<u>1ère Partie</u> - Introduction aux modes localisés sur une impureté de spin	
Chapitre II - Modes de magnon localisés sur une impureté de spin	4
1. Systèmes impurs et excitations localisées	5
2. Réalisation pratique et description d'un système magnétique impur	8
3. Description élémentaire des modes d'impureté	12
Modes symétrisés	22
4. Validité du modèle élémentaire	24
Chapitre III - Rappel des propriétés structurales et magnétiques des fluorures manganoux	26
1. Niveaux de l'ion Mn^{2+} en champ cristallin	27
2. Propriétés structurales de MnF_2	28
3. Fluorures perovskites $RbMnF_3$ et $KMnF_3$	29
4. Application à l'absorption infrarouge et à la diffusion Raman par les phonons de centre de zone	30
5. Les interactions d'échange dans MnF_2	33
6. Les magnons de $RbMnF_3$ et $KMnF_3$	36
Chapitre IV - Propriétés spectroscopiques des magnons. Règles de sélection pour les modes localisés .	38
1. Propriétés spectroscopiques des cristaux purs et mécanismes d'interaction spin-rayonnement	39
2. Observation des modes d'impureté	44
3. Règles de sélection - $MnF_2:Ni^{2+}$ et $MnF_2:Co^{2+}$	45
4. Règles de sélection - $RbMnF_3:Ni^{2+}$ et $KMnF_3:Ni^{2+}$...	55
Chapitre V - Techniques expérimentales - Dispositifs de spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge lointain	56
1. Montages d'absorption infrarouge - Caractéristiques générales	56
2. Spectromètre à réseau	57
3. Spectromètre interférométrique	59
4. Préparation et utilisation des échantillons	64

2è Partie - Modes d'impureté de l'ion Ni^{2+} dans les fluorures manganéux

Chapitre VI - Identification des modes d'impureté de l'ion Ni^{2+} dans les fluorures manganéux	65
1. Résumé des observations et de leur interprétation .	65
2. L'ion Ni^{2+} en champ cristallin octaédral	66
L'ion Ni^{2+} dans MnF_2 : effets de champ moléculaire	68
3. Observations de modes localisés sur le Ni^{2+}	69
4. Résultats obtenus en fluorescence et en diffusion Raman	69
a) Les expériences de fluorescence	69
Influence d'un champ magnétique extérieur	71
b) Les expériences de diffusion Raman	72
5. Recherches des magnons d'impureté par absorption infrarouge	73
a) Caractères généraux	73
b) Recherche des modes à une déviation de spin	74
c) Identification d'un mode d'impureté dans $\text{MnF}_2:\text{Ni}$	75
Chapitre VII - Interprétation des résultats - Calcul des énergies	78
1. L'acquis expérimental	78
2. Description des systèmes dopés au Ni^{2+}	80
a) Hamiltonien de $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$	80
b) Hamiltonien de $\text{RbMnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ et de $\text{KMnF}_3:\text{Ni}^{2+}$	82
3. Le système $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$ - Le modèle d'Ising et ses limitations	83
a) Le modèle d'Ising	83
b) Intérêt et insuffisance du modèle	85
4. Traitement de perturbation de l'hamiltonien d'échange - Cas de $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$	86
a) Les hamiltoniens de Heisenberg et d'Ising	86
b) Perturbation des modes d'Ising par les termes transverses	87
c) Conduite du calcul	91
d) Remarque - Echange entre premiers voisins	92
e) Schéma simplifié de la perturbation au 2è ordre	93
f) Calcul des modes dégénérés - Levée de la dégénérescence	93

	Page	
1° Perturbation au premier ordre	93	
2° Perturbation au deuxième ordre	94	
3° Introduction de l'échange entre premiers voisins	96	
4° Calcul incluant J_1, J_1', J_2, J_2' aux premiers et deuxièmes ordres	97	
5° Ordre de grandeur des termes diagonaux ...	99	
5. Résultats numériques du calcul de perturbation ($\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$)	100	
a) Paramètres et données	100	
b) Essai d'ajustement avec un seul échange (J_2') ...	100	
c) Calculs avec deux échanges (J_2' et J_1')	101	
d) Précision des résultats	102	
6. Energies des modes d'impureté du Ni^{2+} dans KMnF_3 et RbMnF_3	104	
Tableau	104	bis
Tableau	104	ter
7. Effets de concentration	104	
Chapitre VIII - Etude critique des résultats expérimentaux .	106	
1. Identification des modes par les règles de sélection - Comparaison avec les énergies	106	
2. Absence du mode s_0 et des modes de couche en absorption infrarouge et en diffusion Raman	109	
3. Echange entre l'impureté et ses deuxièmes voisins dans MnF_2	110	
4. Echange entre l'impureté et ses premiers voisins dans MnF_2	114	
5. Comparaison des résultats spectroscopiques avec d'autres techniques expérimentales (R.M.N. et diffusion de neutrons)	115	
Chapitre IX - Critique des méthodes de calcul	117	
1. Convergence de la méthode de perturbation	117	
2. Comparaison des divers traitements des magnons localisés du Ni^{2+}	120	
a) Méthode de perturbation	120	
b) Technique de fonctions de Green	120	
c) Localisation des modes de magnon	121	
d) Modes de couche	124	
e) Conclusions	125	
Conclusions générales sur l'étude de l'impureté Ni^{2+}	126	

3è Partie - Modes d'impureté de l'ion Co^{2+} dans MnF_2

Chapitre X - Choix de l'ion Co^{2+} - Comparaison des impuretés Ni^{2+} et Co^{2+}	128
1. Résumé des observations expérimentales	129
2. Interprétation des modes d'impuretés	129
3. Plan	131
Chapitre XI - Etude expérimentale de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$	133
1. Les cristaux utilisés	133
2. Absorption infrarouge dans $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$	133
a) Absorption IR au voisinage de 120 cm^{-1}	133
b) Absorption IR au voisinage de 170 cm^{-1}	135
3. Diffusion Raman - Rappel des résultats expérimentaux sur $\text{MnF}_2:\text{Co}$	136
Chapitre XII - L'ion Co^{2+} et ses interactions d'échange dans un antiferromagnétique	139
1. L'ion Co^{2+} en champ cristallin	139
2. Interactions d'échange - Rappel des résultats pour CoF_2 - Application à $\text{MnF}_2:\text{Co}$	139
3. Etude de l'hamiltonien effectif $\mathcal{H}_{\text{Co}}$	141
4. Détermination des paramètres de $\mathcal{H}_{\text{Co}}$ - Absorption infrarouge sur $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$	144
5. Transposition de l'hamiltonien de spin au cas du Co^{2+} dans MnF_2	146
6. Justification de l'hamiltonien de spin	149
7. L'hamiltonien de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$	151
Chapitre XIII - Calcul des modes d'impureté de l'ion Co^{2+} ..	153
1. Modèle d'Ising pour $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$	153
a) Etats de base du modèle d'Ising - Classification des modes	154
b) Résultats du modèle d'Ising	156
2. Calcul de perturbation au 2è ordre des modes de magnons	157
a) Indications sur le calcul des éléments de perturbation	158
b) Résultats du calcul au 2è ordre	159
3. Identification des modes observés	161
a) Règles de sélection	161
b) Calcul des énergies	162
c) Facteurs de Landé	162
4. Conclusion provisoire	163

Chapitre XIV - Critique des résultats pour les modes d'impureté de l'ion Co^{2+}	164
1. Complications de l'échange isotrope - Rôle de l'échange entre premiers voisins $\text{Co}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$	165
2. Effets d'échange d'ordre plus élevé - Couplage de Moriya-Dzialoshinski	166
3. Couplage spin-phonon	168
4. Essai de diagonalisation directe de l'hamiltonien .	169
5. Remarque sur les résultats expérimentaux	170
6. Résumé de l'étude de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$	171
<u>4^e Partie</u> - Conclusions générales	173
Appendices	176

Chapitre I

MOTIVATIONS DE L'ETUDE

Nous avons recherché expérimentalement des modes localisés de magnons sur des impuretés paramagnétiques en substitution dans un cristal antiferromagnétique et nous donnons une interprétation des observations en terme de modes créés par la perturbation locale de l'échange et localisés sur l'impureté. Le calcul permet de déterminer les symétries, les énergies et les conditions d'observation de ces magnons d'impureté.

Nous avons étudié les systèmes suivants :

- a) l'ion Ni^{2+} substitué sur Mn^{2+} dans MnF_2 , RbMnF_3 et KMnF_3 ,
- b) l'ion Co^{2+} substitué au Mn^{2+} dans MnF_2 .

Nous avons choisi les fluorures manganéux comme matrices pour des impuretés, en raison de la simplicité de leurs propriétés magnétiques. L'ion Ni^{2+} permet la préparation pratique d'un système avec une impureté de spin idéale, sans autre perturbation qu'une modification locale du spin et de l'échange. L'ion Co^{2+} permet un test de la nature des modes localisés en l'absence de blocage du moment orbital.

Les études expérimentales par absorption infrarouge ont permis d'observer soit des modes où les déviations de spin sont localisées sur l'impureté (Co^{2+}) soit des modes à deux déviations de spin, dont l'une réside surtout sur l'impureté et l'autre sur ses plus proches voisins Mn^{2+} antiparallèles (Ni^{2+} et Co^{2+}). Ces expériences complètent l'observation en fluorescence de modes sur l'impureté Ni^{2+} [Dietz] et sont corroborées par les mesures de diffusion Raman [Moch] qui révèlent des modes de même type mais de symétries différentes avec les ions Ni^{2+} et Co^{2+} .

Nous interprétons l'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques spectroscopiques en précisant les caractéristiques des modes d'impureté et en calculant la perturbation locale de l'échange.

L'hamiltonien de Heisenberg décrit les interactions d'échange de ces systèmes et la méthode utilisée en traite la partie transverse $-2J(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y)$ par un calcul de perturbation. Les résultats permettent de retrouver très précisément les données expérimentales et confirment les mesures des constantes d'échange obtenues indépendamment par d'autres techniques. La méthode est simple et se prête à la description d'un échange entre plusieurs types d'ions voisins. Elle permet de traiter une impureté complexe comme l'ion Co^{2+} que ne peuvent pas aborder des techniques plus élaborées mathématiquement. La complication des niveaux électroniques de l'impureté paraît ne pas modifier sensiblement les propriétés des modes localisés observés tant avec une impureté de spin pure (Ni^{2+}) qu'avec une impureté présentant un caractère orbital important (Co^{2+}).

Ces modes de magnon constituent donc un type simple d'excitation localisée dont les propriétés se décrivent avec une grande précision.

Plan de l'étude.

Nous avons estimé plus commode de présenter séparément les systèmes dopés avec des ions Ni^{2+} et Co^{2+} : ceci permet d'abord une description complète des modes d'impureté dans un cas simple et facilite ensuite la comparaison du cas complexe du Co^{2+} avec le cas presque idéal du Ni^{2+} .

Nous donnons une description simple des modes de magnons dans un cristal antiferromagnétique impur. Nous rappelons les caractères généraux de la perturbation du spectre de magnons par les impuretés de substitution. Un modèle d'Ising très simple

permet d'esquisser les propriétés des modes localisés : énergies, symétries et techniques d'observation. Un rappel des propriétés magnétiques des cristaux purs précise comment l'existence des magnons modifie les propriétés spectroscopiques : ainsi les techniques d'absorption infrarouge et de diffusion Raman permettent l'observation directe des ondes de spin. Les règles de sélection résultent de la donnée des symétries des modes de magnon et des mécanismes d'interaction entre le rayonnement et le système de spins.

Dans l'étude des systèmes dopés au Ni^{2+} : $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$, $\text{RbMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_3$ et $\text{KMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_3$, nous justifions le choix du Ni^{2+} et donnons une description des niveaux de cette impureté sous l'effet du champ cristallin et du champ d'échange. Nous rappelons les résultats expérimentaux de fluorescence et d'effet Raman et nous présentons l'étude par absorption infrarouge. Nous interprétons l'ensemble des résultats expérimentaux en discutant le modèle d'Ising élémentaire et en traitant l'échange transverse en perturbation. Les prédictions théoriques s'accordent avec les détails fins des expériences de spectroscopie et avec des résultats obtenus par RMN ou diffusion de neutrons dans d'autres laboratoires.

Les modes observés avec l'impureté Co^{2+} font l'objet de la troisième partie. Après un rappel des résultats expérimentaux nous donnons une description des niveaux les plus bas du Co^{2+} par une méthode d'hamiltonien de spin. Ceci permet d'utiliser la technique de perturbation élaborée pour l'ion Ni^{2+} et de calculer les modes du Co^{2+} (énergies, symétries). Nous discutons notamment la possibilité d'échange entre premiers voisins et d'échange antisymétrique (couplage de Dzialoshinski-Moriya).

Première Partie

Introduction aux modes localisés sur une impureté de spin

Chapitre II

MODES DE MAGNONS LOCALISES SUR UNE IMPURETE DE SPIN

Notre compréhension du magnétisme des solides résulte pour l'essentiel soit de l'étude d'ions magnétiques dissous dans des cristaux non magnétiques, soit de l'étude des cristaux magnétiques concentrés : c'est le cas des isolants, c'est aussi celui des métaux et des alliages. Très peu d'études, par contre, ont été consacrées à des impuretés magnétiques dans un isolant magnétique. Des difficultés de métallurgie ont longtemps nui à la préparation de bons matériaux et nous avons depuis peu seulement une bonne compréhension des propriétés des matériaux purs et notamment des fluorures manganéux ; MnF_2 , RbMnF_3 et KMnF_3 .

Ces composés ont des propriétés magnétiques simples qui s'interprètent dans le détail. Mn^{2+} est un ion S dans l'état fondamental et l'hamiltonien isotrope de Heisenberg décrit avec précision les interactions d'échange dans ses fluorures. De plus, leur structure à deux sous-réseaux correspond à une géométrie antiferromagnétique simple.

Il est naturel d'utiliser ces cristaux en les dopant avec des impuretés paramagnétiques pour étudier les modifications de l'échange autour de l'impureté et l'influence du défaut sur le spectre d'ondes de spin. Nous n'envisageons dans la suite, que des impuretés de substitution en faible dilution, pour n'étudier que les effets d'impuretés isolées, à l'exclusion des effets de paires d'impuretés entre elles.

Le cas théorique le plus simple correspond à une impureté de spin avec modification locale du spin et des constantes d'échange. Un tel système où l'hamiltonien se réduit en pratique

aux termes d'échange, permet de définir des modes de magnons localisés sur l'impureté. Nous disposons d'un système réel qui s'approche de ce cas idéal : l'impureté Ni^{2+} en substitution dans MnF_2 ou RbMnF_3 et KMnF_3 . L'étude expérimentale permet de constater l'existence de magnons d'impureté, avec les mêmes techniques qui ont servi pour les magnons du cristal pur.

Le passage à une impureté différente et plus complexe, comme le Co^{2+} , nous montrera que ces modes localisés subsistent même lorsque les niveaux de l'impureté sont compliqués - en fait le caractère général des modes localisés n'est pas sensiblement différent dans les deux cas.

1. Systèmes impurs et excitations localisées.

La présence d'une impureté dans un cristal parfait détruit l'invariance par translation, et perturbe les caractères de propagation et le spectre de ses excitations élémentaires [1,2]. Le spectre d'excitations du cristal défectueux peut, soit consister en une modification continue dans la densité d'état du cristal parfait, soit (et souvent en même temps) présenter des états discrets, distincts du spectre continu. Les excitations hors du spectre continu du cristal parfait sont dites localisées, les excitations dues aux défauts et situées dans la bande, sont pseudo-localisées. Moyennant des conditions peu restrictives sur l'hamiltonien perturbateur, on montre que l'amplitude des excitations localisées décroît en $e^{-|R|/r_0}$, tandis que les excitations pseudolocalisées sont lorentziennes avec des ailes en $|R|^{-2}$ (R : distance au défaut). Dans le premier type, on distingue habituellement les modes localisés proprement dits ($\omega_l > \omega$ continu) et les modes de bande interdite ou modes de gap ($\omega_g < \omega$ continu). Par la suite, notre intérêt se portera presque uniquement sur l'observation expérimentale de modes localisés de magnon dont les énergies seront supérieures à celles de

la bande de magnons "intrinsèques" du cristal pur.

Les phonons sont les seules excitations localisées qui aient été à l'origine d'une étude très approfondie tant théorique qu'expérimentale, à la suite du travail de pionnier de Lifshitz [1]. Les magnons localisés sont pratiquement le seul autre type d'excitation qui ait attiré récemment les théoriciens [3,4,5] vingt ans après les premiers travaux sur les modes de vibration. La première observation expérimentale de magnons localisés a été faite par Dietz en fluorescence sur $\text{MnF}_2 : \text{Ni}$ [6,7,8].

Notons tout de suite l'analogie des problèmes de modes de défaut entre les phonons et les magnons [2]. Dans l'étude des phonons on introduit pour le cristal pur un hamiltonien de la forme

$$\mathcal{H} = \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} b_{\lambda}^+ b_{\lambda} \quad ,$$

les b_{λ} sont des opérateurs de boson : $[b_{\lambda}, b_{\lambda'}^+] = \delta_{\lambda\lambda'}$, les λ correspondent aux degrés de liberté du système.

Pour obtenir cet hamiltonien, il convient pour les phonons de faire l'approximation harmonique. On obtient un hamiltonien du même type dans un cristal magnétique [9]. Pour décrire les excitations d'un cristal ferromagnétique ou antiferromagnétique, il convient de passer aux opérateurs de magnons, par exemple par la transformation de Holstein-Primakoff. Dans le cas ferromagnétique :

$$\begin{aligned} S_i^+ &= (2S)^{1/2} [1 - (b_i^+ b_i / 2S)]^{1/2} b_i \quad , \\ S_i^- &= (2S)^{1/2} b_i^+ [1 - (b_i^+ b_i / 2S)]^{1/2} \quad , \\ S_i^Z &= S - b_i^+ b_i \quad , \end{aligned}$$

(les opérateurs b_{λ} de $\mathcal{H}$ ne sont pas les b_i mais s'en déduisent par une transformation de Fourier).

L'utilité de l'approximation harmonique résulte de la simplicité des résultats mathématiques : l'oscillateur harmonique est l'un des rares systèmes pour lesquels il existe des solutions exactes aux problèmes quantiques. Cette approximation néglige les interactions possibles entre les excitations. Dans le cas des phonons, sa validité est très générale : on peut le plus souvent traiter les effets anharmoniques comme une perturbation faible. Dans le cas des magnons, l'approximation harmonique consiste à écrire :

$$f_i = [1 - (b_i^+ b_i / 2S)]^{1/2} \simeq 1 .$$

On peut développer f_i sous la forme [9]

$$f_i = 1 - \frac{1}{4} \frac{n_i}{S} - \frac{1}{32} \left(\frac{n_i}{S}\right)^2 - \dots , \quad n_i = b_i^+ b_i .$$

Le développement converge d'autant plus vite que S est plus élevé, mais en général les effets d'interaction entre magnons sont importants.

Dans les fluorures manganeux, le Mn^{2+} a un spin $S = 5/2$, élevé, tandis que les nombres d'occupation $n_i = b_i^+ b_i$ sont en général faibles. Ces systèmes semblent donc tout à fait justifiées de l'approximation harmonique.

Les magnons présentent un avantage certain par rapport aux phonons, les interactions d'échange sont à courte portée : le recouvrement des orbitales électroniques qui en est la cause décroît très vite avec la distance. Il n'y a d'échange qu'entre très proches voisins. Dans la plupart des cas, une ou deux intégrales d'échange permettent de préciser les interactions magnétiques. On peut donc faire une étude très complète avec un petit nombre de paramètres, mesurés dans le cristal pur, ou qui dépendent d'une ou de deux mesures seulement pour le défaut. Ceci laisse place à une vérification des expériences et des théories par la concordance des résultats.

Avec les phonons, les interactions coulombiennes jouent un rôle capital, elles sont à longue portée : si la charge est écrantée à longue distance dans les métaux, il en va autrement dans les isolants. Un modèle de dynamique de réseau est en général compliqué, avec de nombreuses constantes phénoménologiques (charges effectives ou constantes de force) que l'expérience n'atteint pas avec précision et dont elle ne permet pas souvent de vérifier la cohérence. Des théories microscopiques de la dynamique de réseau n'ont pu être faites que dans des cas simples. De plus, il existe très souvent un nombre considérable de branches de phonons, alors que dans beaucoup de systèmes magnétiques il y a une ou deux branches de magnons seulement.

Les modes localisés de vibration ou d'ondes de spin correspondent à des problèmes de formulation analogue. On espère donc observer des magnons d'impureté avec des propriétés qui rappellent celles des phonons : modes localisés, modes de gap, modes résonnants, effets de dispersion par exemple. Les effets d'échange ont aussi un rôle à jouer : l'hamiltonien de Heisenberg contient des termes $\vec{S}_i^+ \vec{S}_j^-$ qui peuvent créer des déviations de spin sur des sites voisins. On peut ainsi imaginer des modes de paires de magnons avec deux déviations de spin dont l'une soit localisée sur le défaut de spin et l'autre sur un spin "intrinsèque" voisin. Il est amusant de constater que, si le problème des magnons localisés isolés a été abordé par les théoriciens, personne n'avait envisagé le calcul des modes de paires avant leur observation expérimentale.

2. Réalisation pratique et description d'un système magnétique impur.

Pour obtenir un système que l'on puisse étudier et comprendre, il faut un cristal dont les propriétés magnétiques soient simples et qui puisse recevoir une impureté (toujours en substi-

tution dans notre cas) elle-même pas trop compliquée. La cristalllogénèse des matériaux magnétiques a bénéficié de progrès récents en particulier, les fluorures des métaux de transition forment des séries de composés isomorphes antiferromagnétiques dont on sait préparer de bons monocristaux. Les fluorures manganeux sont particulièrement simples et conviennent au rôle de matrice, tandis que l'on peut y substituer pratiquement tous les métaux de transition 3d, dans des concentrations variables entre quelques ppm (10^{-6}) et quelques %. Nous insistons ici sur le rôle essentiel des préparateurs de cristaux et remercions à cet égard H.J. Guggenheim qui nous a fourni la plupart de nos cristaux.

Le système impur est complètement spécifié si nous savons décrire 1) le cristal pur, 2) l'impureté de spin prise isolément et 3) les interactions entre l'impureté et le cristal hôte.

L'hôte cristallin doit être simple - par exemple MnF_2 ou RbMnF_3 ou KMnF_3 . Les termes d'échange sont isotropes entre proches voisins. L'ion Mn^{2+} est un ion S et aucune des complications dues au moment orbital ne joue un rôle appréciable [10,11]. Les termes d'anisotropie locale des ions Mn^{2+} (DS_z^2 et $E(S_x^2 - S_y^2)$) sont faibles. L'anisotropie est essentiellement d'origine dipolaire et un champ d'anisotropie la décrit correctement pour le cristal pur.

L'impureté magnétique - Nous pouvons choisir un autre ion /paramagnétique 3d [10,11]. Mn^{2+} et Fe^{3+} sont les seuls dont le fondamental est un état S. Si l'état fondamental (en champ cristallin cubique) est le singulet 3A_2 (3F), le moment orbital reste bloqué : c'est le cas du Ni^{2+} . L'anisotropie d'un tel ion est très faible, comme dans le cas d'un ion S. L'impureté Ni^{2+} se comporte pratiquement comme un spin $S = 1$: ce choix s'impose pour le système le plus simple. Si l'on passe à des ions plus compliqués comme Fe^{2+} ou Co^{2+} , le moment orbital joue un rôle important. L'état fondamental de l'ion Co^{2+} libre est le triplet orbital 4F dont la décomposition par le champ cristallin et le couplage spin-orbite donne

naissance à une série de niveaux (6 doublets de Kramers). Le champ moléculaire a pour effet de décomposer les doublets et de mélanger fortement les niveaux les plus bas. Avant toute étude de modes magnétiques localisés, il faut donc se faire une idée précise des niveaux de l'impureté.

Les interactions entre l'impureté et les spins de l'hôte cristallin.

C'est au fond le but de notre étude : nous ne pouvons parler de modes magnétiques localisés - plus précisément de magnons - qu'en présence d'échange entre l'impureté et la matrice.

Si nous considérons deux ions, sans moment orbital ou avec un moment orbital bloqué, il est raisonnable d'admettre que les interactions d'échange se réduisent au terme de Heisenberg [10]

$$\sum_{\delta} J_{0\delta} \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\delta} .$$

La somme est étendue aux voisins δ (premiers voisins δ_1 et deuxièmes voisins δ_2) de l'impureté (au site 0).

On peut aussi envisager des termes biquadratiques $j(\vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\delta})^2$. Cet échange est négligeable dans les fluorures rutilés ou perovskites des ions 3d et les meilleures mesures de j , obtenues par résonance paramagnétique (Mn^{2+} dans MgO par exemple) montrent que cet effet est au plus de l'ordre du % par rapport aux échanges bilinéaires, en accord avec une estimation $J/U \sim 10^{-2} - 10^{-4}$ par un calcul de perturbation [10] (U , énergie de transfert d'un électron, d'un ion au voisin $\sim 5-10$ eV).

S'il n'y a pas blocage du moment orbital, les effets d'échange se compliquent. On peut observer un échange non-diagonal [12], et l'interaction d'échange la plus générale bilinéaire en spin contient des termes antisymétriques $\vec{d} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2)$ ou tensoriels $\vec{S}_1 \cdot \vec{K}_S \vec{S}_2$. Les termes symétriques rendent l'échange anisotrope ($J_z \neq J_x \neq J_y$). Moriya a donné les ordres de grandeur de ces ter-

mes dus au couplage spin-orbite dans les mécanismes de super-échange

$$d \sim \left(\frac{\lambda}{\Delta E}\right) J \sim \left(\frac{\Delta g}{g}\right) J \quad ,$$

$$K_S \sim \left(\frac{\lambda}{\Delta E}\right)^2 J \sim \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 J \quad ,$$

λ : couplage spin-orbite,

E : état orbital excité couplé par spin-orbite,

g : facteur de Landé,

$\Delta g = g-2$.

En première approximation, nous pouvons les négliger. Seul le terme antisymétrique pourrait jouer un rôle dans le cas du Co^{2+} : nous verrons qu'il n'ajoute rien à l'interprétation des résultats.

Le couplage spin-réseau produit un autre type d'effet, mis en évidence par Allen dans CoF_2 [13,14,15] où les magnons et les phonons sont presque dégénérés : l'interaction entre le moment quadrupolaire du Co^{2+} et les phonons E_g se traduit par des termes de la forme

$$A (S_{\text{Co}}^x S_{\text{Co}}^z + S_{\text{Co}}^z S_{\text{Co}}^x) X_{\text{phon.}} \quad ,$$

(X , opérateur déplacement qui s'exprime par une combinaison linéaire d'opérateurs de création et d'annihilation de phonons).

Enfin, avec des terres rares, on peut envisager des interactions multipolaires électrostatiques : ceci ne nous concerne pas ici.

Outre les interactions d'échange, nous avons des interactions spin-spin dipolaires [16] qui sont la cause principale de l'anisotropie de MnF_2 :

$$W_{ij} = g_i g_j \beta^2 r^{-3} \{ \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3r^{-2} (\vec{S}_i \cdot \vec{r})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}) \} \quad .$$

Difficiles à calculer avec exactitude, elles impliquent une sommation sur l'ensemble du réseau : les énergies mises en jeu, de l'ordre du cm^{-1} , sont décelables à la précision de nos expériences.

En conclusion, les interactions entre l'impureté et le réseau peuvent se classer en :

- interaction d'échange : l'échange bilinéaire isotrope prédomine largement et nous négligerons toujours en première approximation les effets d'ordre supérieur ;
- interactions dipolaires, faibles, mais non négligeables
- on sait les estimer ;
- autres effets : couplage spin-phonon, etc. que nous négligerons et qui n'influent d'ailleurs pas sur nos résultats.

Notons que ces divers effets s'appliquent aussi en général au cas des cristaux purs.

Remarque - La symétrie locale autour de l'impureté peut permettre l'existence d'intégrales d'échange distinctes pour des voisins équidistants, alors que les symétries du cristal parfait imposent une seule constante. C'est le cas pour la structure rutile, où l'ion au centre de la maille possède deux classes de deuxièmes voisins (aux coins de la maille) inéquivalents à cause des sites d'anions.

3. Description élémentaire des modes d'impureté.

Les approximations énumérées permettent d'écrire l'hamiltonien du système impur sous la forme :

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} 2 J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \mathcal{H}_{\text{impureté}} + \mathcal{H}_{\text{dip-dip}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} .$$

$\mathcal{H}_{\text{impureté}}$ décrit les niveaux électroniques et l'anisotropie de l'impureté.

Les termes d'anisotropie locale des ions de la matrice sont négligés.

On peut simplifier en ne considérant que le terme d'échange :

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} 2 J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = - \sum_{\delta} 2 J'_{0\delta} \vec{S}'_0 \cdot \vec{S}_{\delta} - \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ i \neq 0, j \neq 0}} 2 J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j ,$$

δ : sommation sur les sites δ voisins de l'impureté,

$\langle ij \rangle$: sommation sur les paires ij de sites.

Cet hamiltonien a été étudié initialement par Wolfram et Callaway [3], et indépendamment par Takeno [4] et par Li et Zhu [5] pour une impureté ferromagnétique dans un hôte ferromagnétique. Ce travail a été étendu par de nombreux auteurs à des impuretés antiferromagnétiques [17,18,19] et récemment seulement à des hôtes antiferromagnétiques [20,21,22,23,24] en utilisant un formalisme de diffusion avec des techniques de fonctions de Green pour calculer les conditions d'existence d'états localisés, à $T = 0$. Hone, Callen et Walker ont étudié l'effet de la température [25] sur l'aimantation de l'impureté et sur le mode symétrique s . Tonegawa [22] a noté la similitude entre ce problème et l'étude des bandes latérales de magnon sur les raies d'exciton. Ces divers auteurs étudient les modes localisés à une excitation dans un modèle simplifié avec une seule intégrale d'échange entre spins de l'hôte cristallin et une seule intégrale d'échange entre l'impureté et les spins voisins. Tonegawa [22] a envisagé deux intégrales d'échange entre proches voisins dans MnF_2 .

Si l'impureté est couplée à z voisins, on peut obtenir $z+1$ modes de déviations de spin. On peut construire des modes de symétrie s , p , d , f , etc. Cette notation veut dire que la distribution des déviations de spin autour de l'impureté présente une symétrie s , p , d , etc. (Il conviendrait plutôt de les classer selon la symétrie de l'impureté et non par celle des rotations à 3 dimensions). Dans tous les cas, on obtient deux modes s qu'on appelle s_0 et s_1 selon que le mode est plutôt localisé sur l'impureté ou sur ses voisins. Les modes de type p , d , etc.

présentent un "noeud" d'amplitude sur l'impureté. Tonegawa [21] et Lovesey [23] ont précisé les critères de localisation des modes dans le cas antiferromagnétique pour un réseau cubique centré. Comme on peut s'y attendre, le mode s_0 sort de la bande pour $J'/J > 1$ (en l'absence d'anisotropie). Le mode s_1 se produit dans la bande pour $(J'/J)[(S'/S)-1] < 1$. Les conditions relatives aux modes p , d , f , etc. sont plus compliquées et dépendent de la symétrie du réseau. Ces modes ont des énergies dans l'ordre $\epsilon_{s1} < \epsilon_p < \epsilon_d < \epsilon_f$ et la localisation est d'autant meilleure que l'énergie est plus élevée et supérieure à la limite du spectre continu.

On peut se donner une image très simple de ces différents modes dans un schéma d'Ising qui néglige les termes transverses de l'échange. Cette approximation ressemble à un modèle de champ moléculaire et se traduit par l'hamiltonien d'Ising :

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}} = - \sum_{\delta} 2 J' S_0^z S_{\delta}^z - \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ i \neq 0}} 2 J S_i^z S_j^z .$$

Cette méthode permet de calculer les ordres de grandeur des énergies et de construire des bases des représentations irréductibles qui correspondent aux symétries du cristal.

Dans le modèle d'Ising nous ne pouvons pas créer d'ondes de spin mais des états avec des déviations de spin précisées sur chaque site.

Pour fixer les idées, considérons un réseau cubique centré comportant une impureté de spin S' et des spins S . Chaque spin est couplé à ses $z = 8$ voisins entre le site centré et les 8 sites aux sommets de la maille par exemple. Les intégrales d'échange sont J' entre l'impureté et ses voisins et J entre les spins S (Fig.1). Nous convenons de placer l'impureté sur le sous-réseau "+". On peut aussi considérer un réseau cubique simple $z = 6$ (Fig.2).

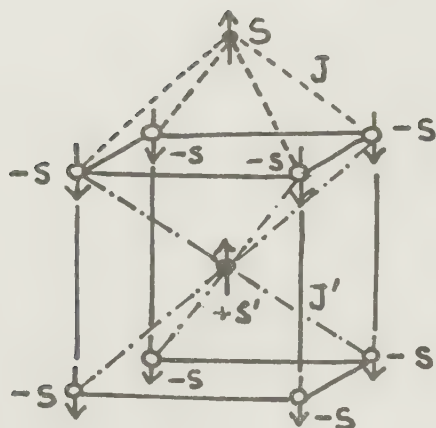


Fig.1 - Réseau cubique centré
 $z = 8$

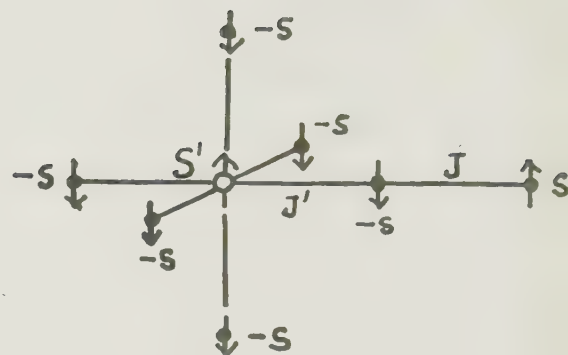
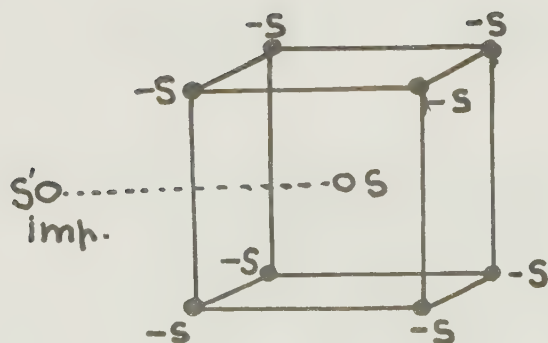


Fig.2 - Réseau cubique simple
 $z = 6$

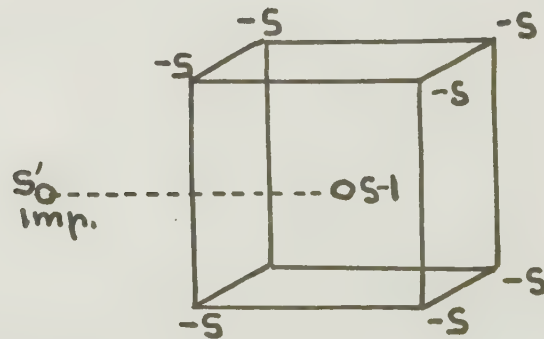
Une impureté de spin sur un site k modifie les énergies des z paires de spin $\langle k l \rangle$ (l , voisin de k). Calculons l'énergie requise pour une déviation de spin sur un site quelconque loin de l'impureté, c'est-à-dire qui n'en est pas proche voisin : les z paires modifiées relient des spins S :

$$\Delta E = -2 Jz(S-1) S - [(-2 Jz S(-S))],$$

$$\Delta E = -2 JzS.$$

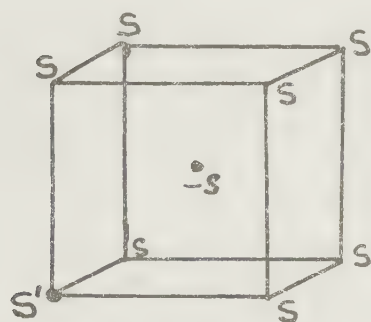


Etat initial

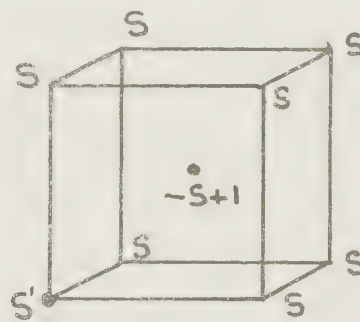


Etat final

Pour une déviation de spin sur un proche voisin de l'impureté, les z paires couplées par l'échange correspondent à une paire impureté-hôte et à $(z-1)$ paires entre ions de la matrice.



Etat initial



Etat final

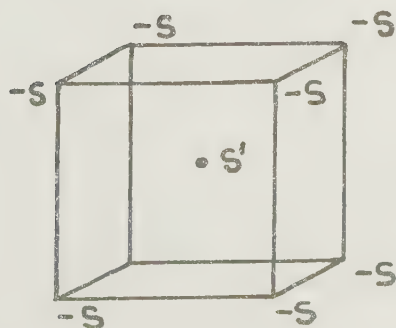
Fig. 4

$$\Delta E = (z-1) \{ -2J (-S+1) S - [-2J(-S)] \} \\ + \{ -2J'(-S+1)S' - [-2J'(-S)S'] \} ,$$

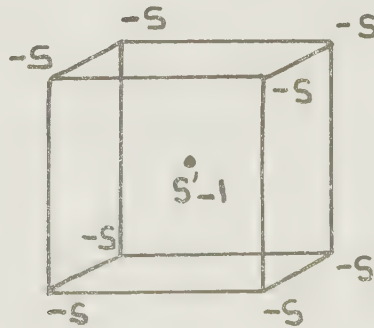
$$\Delta E = -2J (z-1) S - 2J'S' .$$

Enfin, pour une déviation de spin sur l'impureté elle-même avec z paires impureté-hôte couplées par un échange J' , il faut une énergie

$$\Delta E = -2J'zS .$$



Etat initial



Etat final

Fig. 5

Dans le cas d'une double déviation de spin localisée sur l'impureté ($S_0^Z = S'-2$), on trouve :

$$\Delta E = -4J'zS .$$

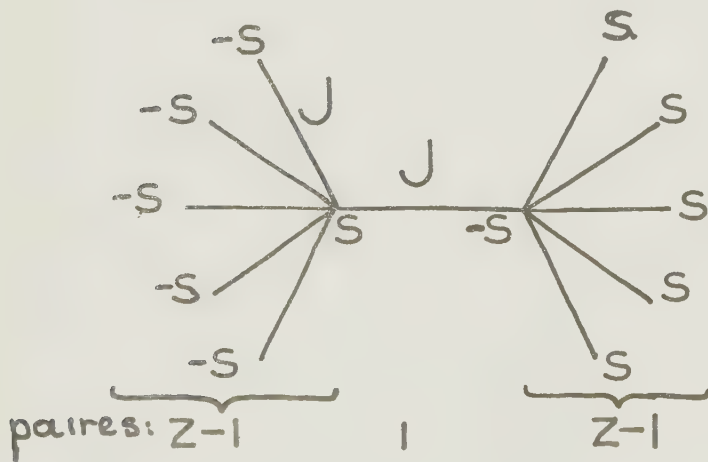
Considérons maintenant des modes à deux déviations de spin localisées sur deux sites voisins couplés par l'échange.

La modification d'une telle paire de spins voisins entraîne la modification des énergies de $2z-1$ paires de spins :

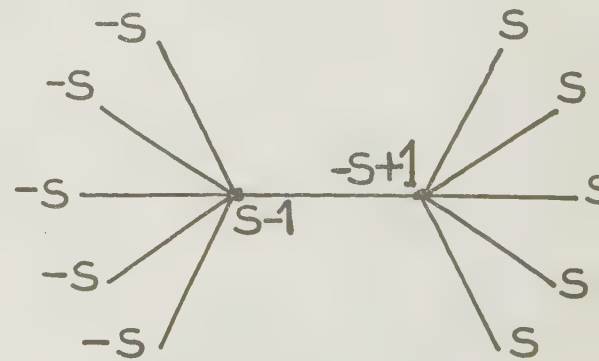
- 1 paire constituée par les 2 spins excités aux sites i et j ,
- $2(z-1)$ paires entre 1 spin excité i ou j et 1 spin voisin non excité.

Plusieurs cas sont possibles : les 2 sites i et j ne sont pas voisins de l'impureté, ou l'un d'eux en est voisin sans que l'autre le soit, ou l'un d'eux est l'impureté.

1er cas - Paire excitée éloignée de l'impureté (Fig. 6).



Etat initial

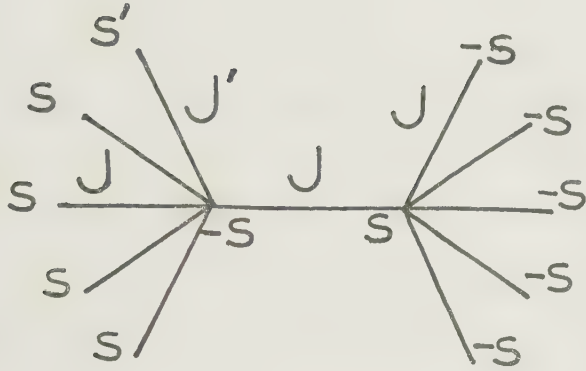


Etat final

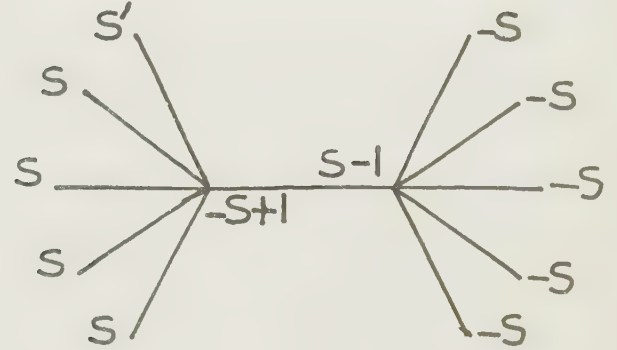
Fig. 6

$$\begin{aligned} \Delta E &= -4J(z-1)S - 4JS + 2J \\ &= -4JzS + 2J . \end{aligned}$$

2^{ème} cas - Le site i est voisin du site o de l'impureté



Etat initial

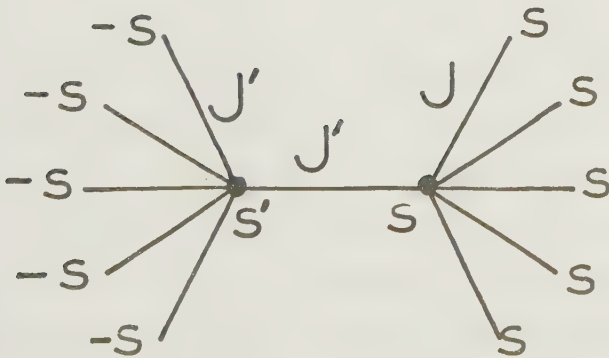


Etat final

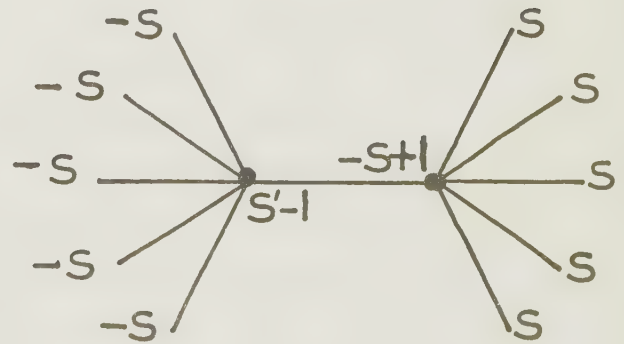
Fig. 7

$$\begin{aligned}\Delta E &= -2J(2z-3)S - 2J'S' - 4JS + 2J \\ &= -4JzS + 2J + 2JS - 2J'S' .\end{aligned}$$

3^{ème} cas - L'un des sites, i par exemple, est le site de l'impureté.



Etat initial



Etat final

Fig. 8

$$\begin{aligned}\Delta E &= -(z-1) 2J'S - (z-1) 2JS - 2J'S - 2J'S' + 2J' \\ &= -2zJ'S - 2(z-1)JS - 2J'S' + 2J' .\end{aligned}$$

En comparaison, l'excitation de 2 spins $\vec{S}$ éloignés l'un de l'autre correspond à

$$\Delta E = -4JzS .$$

On remarque que les opérateurs S_i^Z commutent entre eux et avec l'hamiltonien d'Ising. Ceci permet de construire une base complète d'états du système en considérant :

- l'état sans déviation de spin (cet état complètement aligné est l'état de Néel $S_i^Z = +S$ sauf $S_0^Z = S'$ et $S_j^Z = -S$) qui correspond au niveau fondamental $|F\rangle$;
- les états avec 1 site excité portant 1, 2, ..., n déviations de spin ;
- les états avec 2 sites p et q excités l'un avec $n_p = 1, 2, \dots$ l'autre $n_q = 1, 2, \dots$ déviations de spins,
- etc...

La fonction d'onde des états de base peut se mettre sous la forme d'un produit de fonctions de spin relatives à chacun des sites :

$$|\alpha\rangle = |\varphi_0\rangle |\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle \dots |\varphi_N\rangle \dots$$

Tout état d'un système peut se décrire par une superposition convenable de ces états de base.

Nous pouvons remarquer que l'impureté, par convention au site 0 sur le sous-réseau "+", est entourée de z voisins sur le sous-réseau "-" qui lui sont couplés par échange : nous nous limitons au cas, simplifié mais essentiel, d'un seul échange antiferromagnétique entre proches voisins de sous-réseaux opposés. A leur tour, tous ces sites "-" sont voisins, soit de l'impureté, soit d'autres sites "+" qui les entourent complètement, et ainsi de suite pour tout le cristal. Dans le cas d'une structure cubique centrée, l'impureté constitue une première couche et est entourée par z=8 voisins aux sommets de la maille qui l'encage en formant la couche n°2. A leur tour, ces 8 voisins sont entourés

par une troisième couche, constituée par 26 voisins aux noeuds du réseau, sur un cube centré sur l'impureté^{et}/d'arête double du cube de la deuxième couche. (Fig.9).

Dans le cas d'une structure cubique simple ($z = 6$ voisins), les couches successives de voisins alternativement "+" et "-" sont des octaèdres.

On peut récrire la fonction d'onde pour l'état $|\alpha\rangle$ en regroupant par couches :

$$|\alpha\rangle = \varphi_1 \{ \varphi_{2,1} \varphi_{2,2} \cdots \varphi_{2,8} \} \{ \varphi_{3,1} \cdots \varphi_{3,26} \} \{ \varphi_{4,1} \cdots \} \cdots \{ \varphi_{k,p} \} \cdots$$

$\varphi_{k,p}$ précise l'état du spin au site p de la $k^{\text{ième}}$ couche.

En pratique, nous aurons surtout à préciser le nombre total de déviations de spin sur une couche donnée, ainsi que la manière dont elles sont réparties parmi les sites d'une même couche. Seules les couches au voisinage de l'impureté seront importantes pour des états localisés. Nous pourrions écrire symboliquement :

(0,0,0,0,...) : aucune déviation de spin (d.d.s.) : état de Néel;
 (p,0,0,0,...) : p d.d.s. sur l'impureté;
 (p,q,0,0,...) : p d.d.s. sur l'impureté, q sur un même site de la deuxième couche;

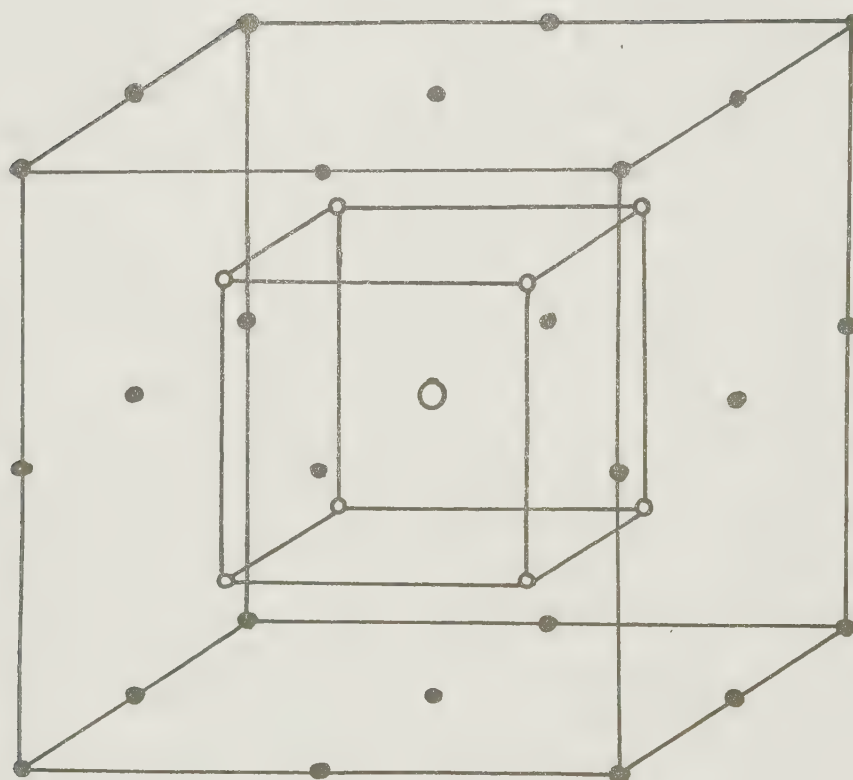
(p,q₁ q₂,0,0,...) : p d.d.s. sur l'impureté, q₁ sur un site, q₂ sur un autre de la deuxième couche;

(p,q,r,s,...) : p d.d.s. : première couche, q d.d.s. : deuxième couche, r d.d.s. : troisième couche, s d.d.s. : quatrième couche;

etc.

Nous aurons aussi à préciser des relations de proximité entre sites. Par exemple :

($\overline{1}, \overline{1}$, $\overline{1}, \overline{1}$, ...) : 1 d.d.s. sur chacune des 4 premières couches, les d.d.s. sur la 1^{ère} couche (impureté) et sur la 2^e sont sur



1 ^{ere} couche	○	1 site
2 ^{eme} —	●	8
3 ^{eme} —	●	26

Fig. 9 - Structure cubique centrée ou MnF₂.

L'impureté (couche 1), ses $z = 8$ voisins (couche 2)
et les 26 sites de la couche 3.

des sites voisins couplés par échange (il en est toujours ainsi), les d.d.s. sur les 3^e et 4^e couches sont aussi sur des sites voisins, les sites excités des 2^e et 3^e couches ne sont pas voisins.

Les états les plus simples sont les états avec 0, 1 ou 2 déviations de spin.

0 déviation de spin : $(0,0,0,0,...)$: état de Néel;

1 déviation de spin $(1,0,0,0,...)$: 1 déviation de spin sur l'impureté ; ceci correspond au mode s_0 ;

ou $(0,1,0,0,...)$: 1 déviation sur un des z voisins, d'où z états. Si on les symétrise en considérant des combinaisons linéaires, on obtient des modes " s_1 ", " p ", " d ", " f ", ..., qu'il faut en fait classer selon les représentations irréductibles de la symétrie du cristal. Bien entendu, dans l'approximation d'Ising les énergies sont identiques.

2 déviations de spin $(2,0,0,0)$: 2 déviations de spin sur l'impureté : c'est le double mode s_0 que nous notons s_0^2

(d'autres auteurs emploient la notation $s_0 + s_0$);

$(1,1,0,0,...)$: 2 déviations de spin voisines sur un site de la 2^e couche. Ces états constituent la base pour construire les modes de paire $s_0 s_1$, $s_0 p$, $s_0 d$, $s_0 f$, etc. (parfois notés aussi $s_0 + s$, $s_0 + p$, etc.)

Modes symétrisés.

Nous avons donné un classement des modes d'impureté dans le modèle d'Ising en les définissant par leurs déviations de spin et en calculant les énergies. Les modes observés dans le cristal ne correspondent pas à l'hamiltonien d'Ising mais doivent refléter la symétrie du cristal autour de l'impureté. Remarquons bien que les hamiltoniens utilisés dans les divers modèles (échange d'Ising ou par la suite échange de Heisenberg) peuvent présenter des symétries différentes de la symétrie du cristal magnétique

impur et plus élevées qu'elle.

Pour obtenir les modes normaux corrects, on peut cependant partir des états de base, définis par exemple dans le modèle d'Ising, et construire des combinaisons linéaires ayant des propriétés de transformation simples par les opérations de symétrie du cristal autour de l'impureté. Ces nouveaux modes correspondent à des représentations irréductibles de la symétrie du cristal impur.

Prenons l'exemple de la structure cubique centrée avec des spins (001) et considérons une impureté de spin S' entourée de z voisins ($z = 8$) de spin S . La symétrie magnétique du site S' est D_{4h} (C_{4h}) : le groupe magnétique a des éléments unitaires qui forment un sous-groupe C_{4h} . Les autres éléments sont anti-unitaires et se déduisent des éléments de D_{4h} différents de ceux de C_{4h} , par multiplication par l'opération θ de renversement du temps. Symboliquement : $D_{4h}(C_{4h}) = C_{4h} + \theta(D_{4h}-C_{4h})$. Considérons les z états de base avec 1 déviation de spin sur l'un des z sites voisins de l'impureté. Nous construisons des combinaisons linéaires de ces états de base :

$$\begin{aligned}\tilde{s}_1 &= 8^{-1/2} (\tilde{1}+\tilde{2}+\tilde{3}+\tilde{4}+\tilde{5}+\tilde{6}+\tilde{7}+\tilde{8}) , \\ \tilde{p}_x &= 8^{-1/2} (\tilde{1}+\tilde{2}-\tilde{3}-\tilde{4}+\tilde{5}+\tilde{6}-\tilde{7}-\tilde{8}) , \\ \tilde{p}_y &= 8^{-1/2} (\tilde{1}+\tilde{2}-\tilde{3}-\tilde{4}-\tilde{5}-\tilde{6}+\tilde{7}+\tilde{8}) , \\ \tilde{p}_z &= 8^{-1/2} (\tilde{1}-\tilde{2}-\tilde{3}+\tilde{4}+\tilde{5}-\tilde{6}-\tilde{7}+\tilde{8}) , \\ \tilde{d}_{xy} &= 8^{-1/2} (\tilde{1}+\tilde{2}+\tilde{3}+\tilde{4}-\tilde{5}-\tilde{6}-\tilde{7}-\tilde{8}) , \\ \tilde{d}_{xz} &= 8^{-1/2} (\tilde{1}-\tilde{2}+\tilde{3}-\tilde{4}-\tilde{5}+\tilde{6}-\tilde{7}+\tilde{8}) , \\ \tilde{d}_{yz} &= 8^{-1/2} (\tilde{1}-\tilde{2}-\tilde{3}-\tilde{4}+\tilde{5}-\tilde{6}+\tilde{7}-\tilde{8}) , \\ \tilde{f} &= 8^{-1/2} (\tilde{1}-\tilde{2}-\tilde{3}+\tilde{4}-\tilde{5}+\tilde{6}+\tilde{7}-\tilde{8}) .\end{aligned}$$

N.B. - Les nombres 1, 2, ..., 8 repèrent les 8 sites de la 2^e couche (Fig.10).

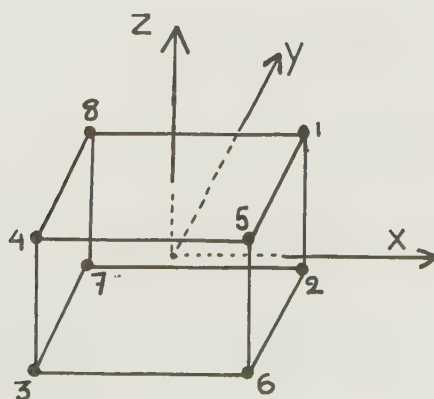
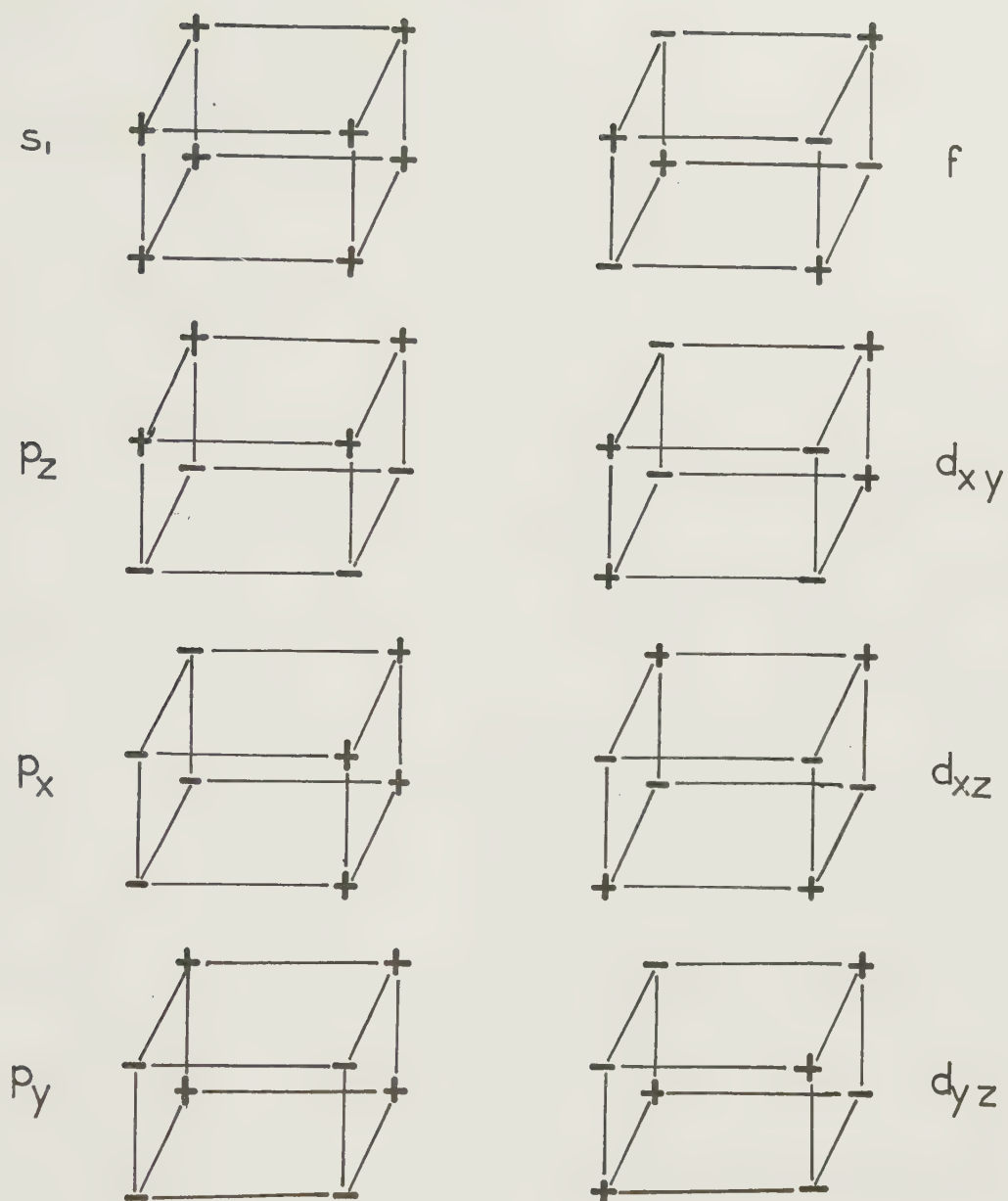


Fig. 10 - Structure cubique centrée ou MnF_2 .

Modes d'impureté : phases relatives des déviations de spin sur les $z=8$ sites de la couche 2 (proches voisins de l'impureté sur le sous-réseau opposé).

On peut aussi envisager les combinaisons :

$$\begin{aligned}\tilde{p}_{\pm} &= 2^{-1/2} (\tilde{p}_x \pm i\tilde{p}_y) , \\ \tilde{d}_{\pm} &= 2^{-1/2} (\tilde{d}_{yz} \pm i\tilde{d}_{xz}) .\end{aligned}$$

Si on réfère seulement aux propriétés de transformation des sites, on vérifie sans difficulté que ces combinaisons linéaires (de sites) satisfont les propriétés de transformation des représentations irréductibles de la symétrie unitaire C_{4h} . (Nous donnerons un calcul explicite en recherchant les règles de sélection dans $MnF_2 : Ni$).

Le vecteur d'état du système impur s'écrit :

$$|\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle \times |\varphi_2\rangle \times |\varphi_3\rangle \times \dots$$

impureté 2^e couche | $\varphi_{\text{reste du cristal}}$
 de z spins

Nous dressons la liste des divers modes symétrisés dans le modèle d'Ising :

Le mode s_0 correspond à 1 déviation de spin sur l'impureté :

$$|s_0\rangle = (1,0,0,0) = |1\rangle_0 |0_i, v_i = 1,8\rangle |\varphi_{\text{cristal}}\rangle .$$

Les modes de couche, avec 1 déviation de spin répartie parmi les z voisins : $(0,1,0,0,\dots)$:

$$|s_1\rangle = |0\rangle_0 |\tilde{s}_1\rangle |\varphi_{\text{cr.}}\rangle ,$$

$$|p_+\rangle = |0\rangle_0 |\tilde{p}_+\rangle |\varphi_{\text{cr.}}\rangle .$$

etc..

Le mode s_0^2 avec 2 déviations de spin sur l'impureté :

$$|s_0^2\rangle = (2,0,0,0,\dots) = |2\rangle_0 |0_i, v_i = 1,8\rangle |\varphi_{\text{cr.}}\rangle .$$

Les modes de paire avec 2 déviations de spin (1,1,0,0,...) :

$$|s_0 s_1\rangle = |1\rangle |\tilde{s}_1\rangle |\varphi_{cr.}\rangle ,$$

$$|s_0 p_+\rangle = |1\rangle |\tilde{p}_+\rangle |\varphi_{cr.}\rangle ,$$

etc..

On peut noter que la nomenclature "s", "p", "d", "f", se réfère à la symétrie géométrique (permutations des sites) : les propriétés de transformation des spins introduisent des phases supplémentaires quand on calcule les symétries des vecteurs d'état. On peut construire des modes analogues dans la structure cubique simple ($z = 6$). On trouve 6 modes distincts pour les $z = 6$ sites voisins de l'impureté (Fig.11) :

$$\tilde{s}_1, \tilde{p}_x, \tilde{p}_y \text{ (ou } \tilde{p}_+, \tilde{p}_-), \tilde{d}_{3z^2-r^2}, \tilde{d}_{x^2-y^2}$$

avec

$$\tilde{p}_x = 2^{-1/2} (\tilde{1}-\tilde{3}) , \quad \tilde{p}_y = 2^{-1/2} (\tilde{2}-\tilde{4}) , \quad \tilde{p}_z = 2^{-1/2} (\tilde{5}-\tilde{6}) ,$$

$$\tilde{d}_{3z^2-r^2} = 8^{-1/2} \{2(\tilde{5}+\tilde{6})-(\tilde{1}+\tilde{2}+\tilde{3}+\tilde{4})\} ,$$

$$\tilde{d}_{x^2-y^2} = 4^{-1/2} (\tilde{1}-\tilde{2}+\tilde{3}-\tilde{4}) .$$

4. Validité du modèle élémentaire de modes d'impureté.

Le modèle donne une description acceptable des modes de magnons, si les états restent très localisés. Des états de base tels que (1,1,0,0,...) correspondent d'autant mieux à la réalité physique que leurs énergies sont supérieures à celle des modes du spectre continu (meilleure localisation). Nous pouvons décrire les modes d'impureté par des combinaisons linéaires de déviations de spin s, p, d, f, etc.

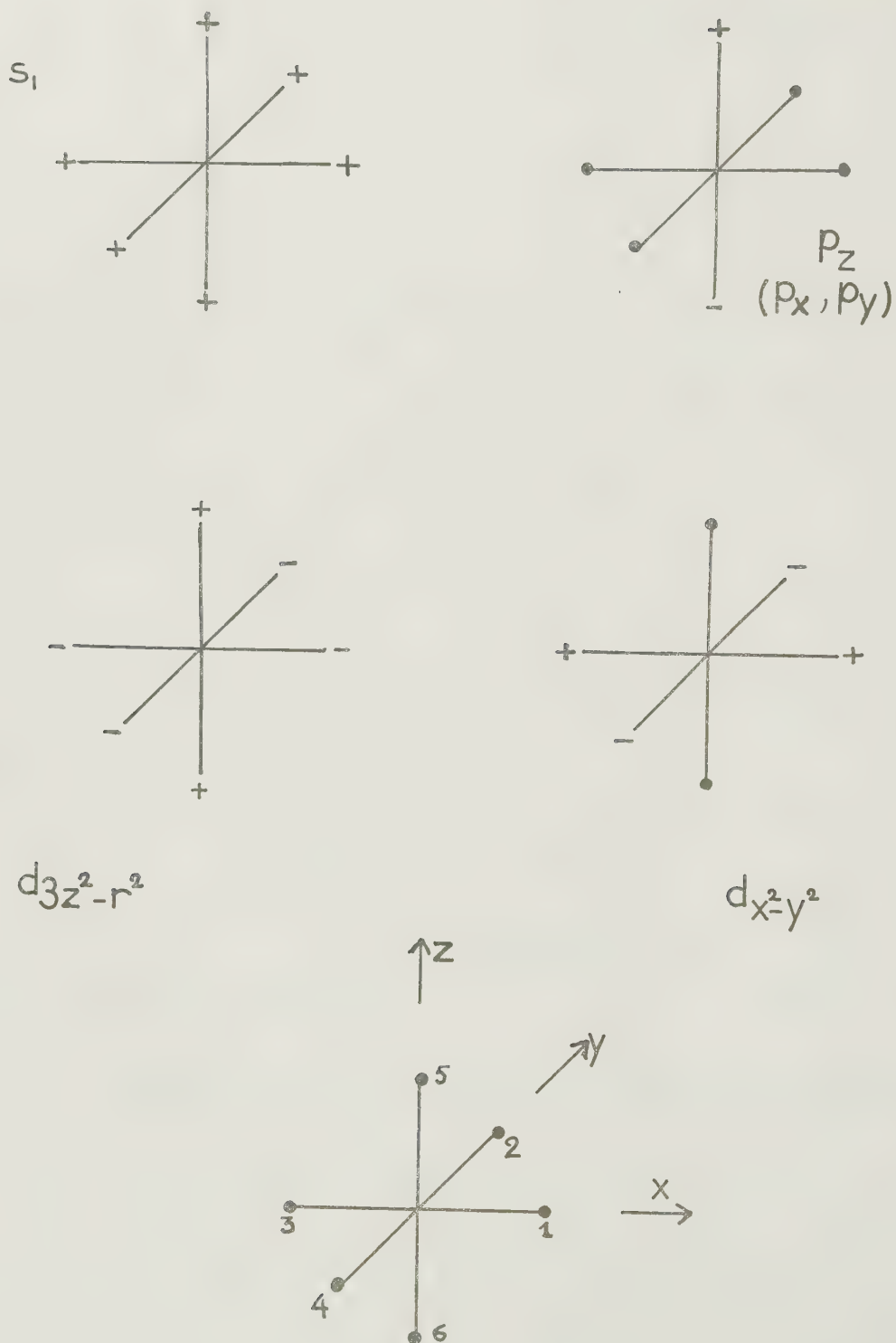


Fig. 11 - Structure cubique simple ou RbMnF₃.
 Modes d'impureté : phases relatives des déviations de spin sur les z = 6 sites de la couche 2 (proches voisins de l'impureté sur le sous-réseau opposé).

Le modèle d'Ising permet un calcul acceptable des énergies : la précision est supérieure à 10% malgré la rusticité du schéma. On sait d'ailleurs que le modèle de champ moléculaire est une bonne approximation : le modèle d'Ising en est une amélioration qui permet d'éviter les difficultés mathématiques de l'hamiltonien de Heisenberg. Ainsi si l'état fondamental réel n'est pas connu rigoureusement, on sait du moins que l'état de Néel s'en rapproche assez bien.

Le modèle d'Ising donnera une interprétation globale de nos expériences, mais il échouera dans la prévision des détails fins. Les techniques spectroscopiques permettent des mesures très précises, notamment des énergies : nous observerons des différences d'énergie faibles mais significatives, entre modes de paire par exemple, alors que le modèle élémentaire prédit des modes dégénérés. Ces effets de dispersion résultent de la diffusion des déviations de spin par l'échange transverse (termes $S_i^+ S_j^-$) et nécessitent un modèle plus élaboré qui nous fera tester toutes les approximations tant sur la nature de l'hamiltonien d'échange ou le nombre de constantes d'échanges entre voisins, que sur le mécanisme des interactions du cristal avec la lumière.

Chapitre III

RAPPEL DES PROPRIETES
STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES FLUORURES MANGANEUX

Cette brève revue des propriétés des fluorures MnF_2 , RbMnF_3 et KMnF_3 permet de préciser les données structurales et magnétiques nécessaires par la suite dans l'étude des systèmes impurs.

Elle permet aussi de comprendre le choix de ces cristaux particulièrement simples et appropriés à l'étude d'effets d'impureté.

La découverte de l'antiferromagnétisme dans MnF_2 remonte aux mesures de susceptibilité de Bizette et Tsai [26]. Les premières études structurales et magnétiques des composés perovskites KMnF_3 et RbMnF_3 sont beaucoup plus tardives [27,28].

Ces trois composés ont en commun des arrangements périodiques d'ions Mn^{2+} dans un environnement octaédrique presque parfait d'ions F^- . A basse température, les moments magnétiques des ions Mn^{2+} s'ordonnent et ces cristaux deviennent antiferromagnétiques avec une géométrie relativement simple à deux sous-réseaux, conforme aux premiers modèles élaborés pour l'antiferromagnétisme [29].

Leurs propriétés magnétiques sont simples parce que l'état ordonné peut être considéré comme un arrangement de spins purs, couplés entre proches voisins. On décrit un tel système avec une grande précision en représentant l'échange par un hamiltonien de Heisenberg isotrope, et en tenant compte d'une anisotropie dipolaire spin-spin en général très faible.

Ce point de vue est justifié par l'étude des niveaux électroniques de l'ion Mn^{2+} .

1. Niveaux de l'ion Mn^{2+} en champ cristallin.

L'ion Mn^{2+} a la configuration $3d^5$ qui donne naissance, pour l'ion libre, à différents états dont 1 singulet et plusieurs doublets et quartets [10].

L'état fondamental est le singulet orbital 6S , les premiers états excités étant 4G , 4P , 4D , etc. Les énergies de ces niveaux peuvent s'exprimer en fonction des paramètres de Racah, A, B, C :

$$\begin{aligned} E({}^6S) &= 10 A - 35 B , \\ E({}^4G) &= 10 A - 25 B + 5 C , & B = 850 \text{ cm}^{-1} \\ E({}^4P) &= 10 A - 28 B + 7 C , & C = 3850 \text{ cm}^{-1} \\ &\dots\dots \end{aligned}$$

Dans un champ cristallin cubique les niveaux de l'ion libre sont décomposés et se prolongent de la manière suivante :

$$\begin{aligned} {}^6S &\longrightarrow {}^6A_{1g} (t_{2g}^3 e_g^2) , \\ {}^4G &\longrightarrow {}^4T_{1g}, {}^4A_{1g}, {}^4E_g (t_{2g}^4 e_g) , \\ &\dots\dots \end{aligned}$$

Les différentes énergies s'expriment en fonction des paramètres B et C ainsi que de la séparation $10 D_q$ des orbitales t_2 et e . Les valeurs des paramètres B et C sont : $B \sim 920 \text{ cm}^{-1}$, $C \sim 3270 \text{ cm}^{-1}$ [30].

La symétrie des sites Mn^{2+} est cubique dans les fluorures perovskites $RbMnF_3$ et $KMnF_3$. Elle présente de légères distorsions : tétragonale et orthorhombique dans le fluorure rutile MnF_2 .

Le singulet orbital ${}^6A_{1g}$ de l'ion Mn^{2+} dans MnF_2 n'est pas affecté par le champ orthorhombique ($L = 0$) ni par le couplage spin-orbite entre ses niveaux. Le champ d'échange le décompose en ses 6 composantes S_z . Le couplage spin-orbite ne mélange que

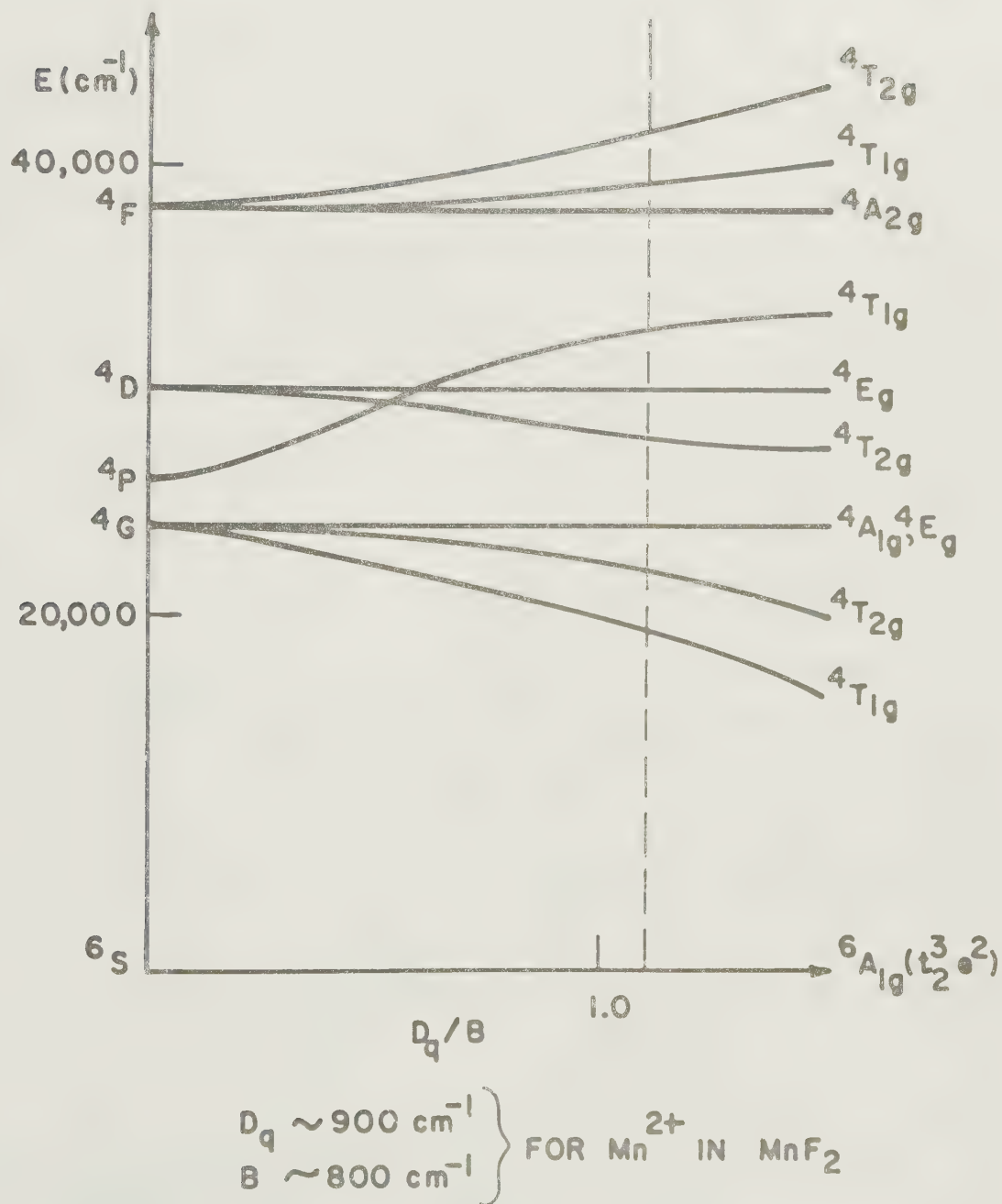


Fig. 12 - Etats propres de la configuration $3d^5$ dans un champ cristallin cubique (d'après Tanabe et Sugano [10]).

très faiblement les états ${}^6A_{1g}(5/2)$ et ${}^4T_{1g}(1, 3/2)$: on obtient dans l'état fondamental

$$|g\rangle = |{}^6A_{1g}(5/2)\rangle + \frac{\sqrt{2}\xi}{\Delta E} |{}^4T_{1g}(1, 3/2)\rangle .$$

Avec les valeurs [3] suivantes : $\xi = 400 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E = 18400 \text{ cm}^{-1}$, on trouve dans l'état fondamental : $\alpha = \sqrt{2} \xi / \Delta E \sim 0,03$. Les modifications du spin $S = 5/2$ et du moment orbital $L = 0$ sont de l'ordre de $\alpha^2 \sim 10^{-3}$. Il est donc parfaitement justifié de négliger cet effet et de considérer MnF_2 comme un système "pur" de bons spins $5/2$.

Les mêmes arguments restent valables pour KMnF_3 et RbMnF_3 . Les valeurs des paramètres sont pratiquement les mêmes que pour MnF_2 (elles ne sont de toutes facons connues qu'à environ 10% près) [10][30].

2. Propriétés structurales de MnF_2 - Transition antiferromagnétique.

MnF_2 a la structure rutile [32,33] comme les fluorures isomorphes MF_2 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}$). Les ions Mn^{2+} sont disposés aux noeuds de deux sous-réseaux tétragonaux simples qui s'interpénètrent. Chaque ion Mn^{2+} est entouré de 6 ions F^- constituant un environnement octaédrique peu déformé. La cellule primitive, identique à la maille, contient 6 atomes : 2 Mn et 4 F dont les sites sont :

$$\begin{array}{ll} \text{Mn}^{2+} & \text{site A : } 1/2, 1/2, 1/2 \quad \text{centre de la maille ,} \\ & \text{site B : } 0, 0, 0 \quad \text{sommets de la maille ;} \\ \text{F}^- & 4 \text{ sites : } (\epsilon u, \epsilon u, 0) \text{ et } (1/2+\epsilon u, 1/2-\epsilon u, 1/2) , \epsilon = \pm 1 . \end{array}$$

Les sites A et B, inéquivalents, diffèrent par l'environnement des F^- et se déduisent l'un de l'autre par une rotation de $\pi/2$ d'axe c et par une translation $(1/2, 1/2, 1/2)$.

Le groupe d'espace du cristal paramagnétique est D_{4h}^{14} , le groupe ponctuel D_{4h} ; les sites Mn^{2+} ont la symétrie D_{2h} et les sites F^- la symétrie C_{2v} .

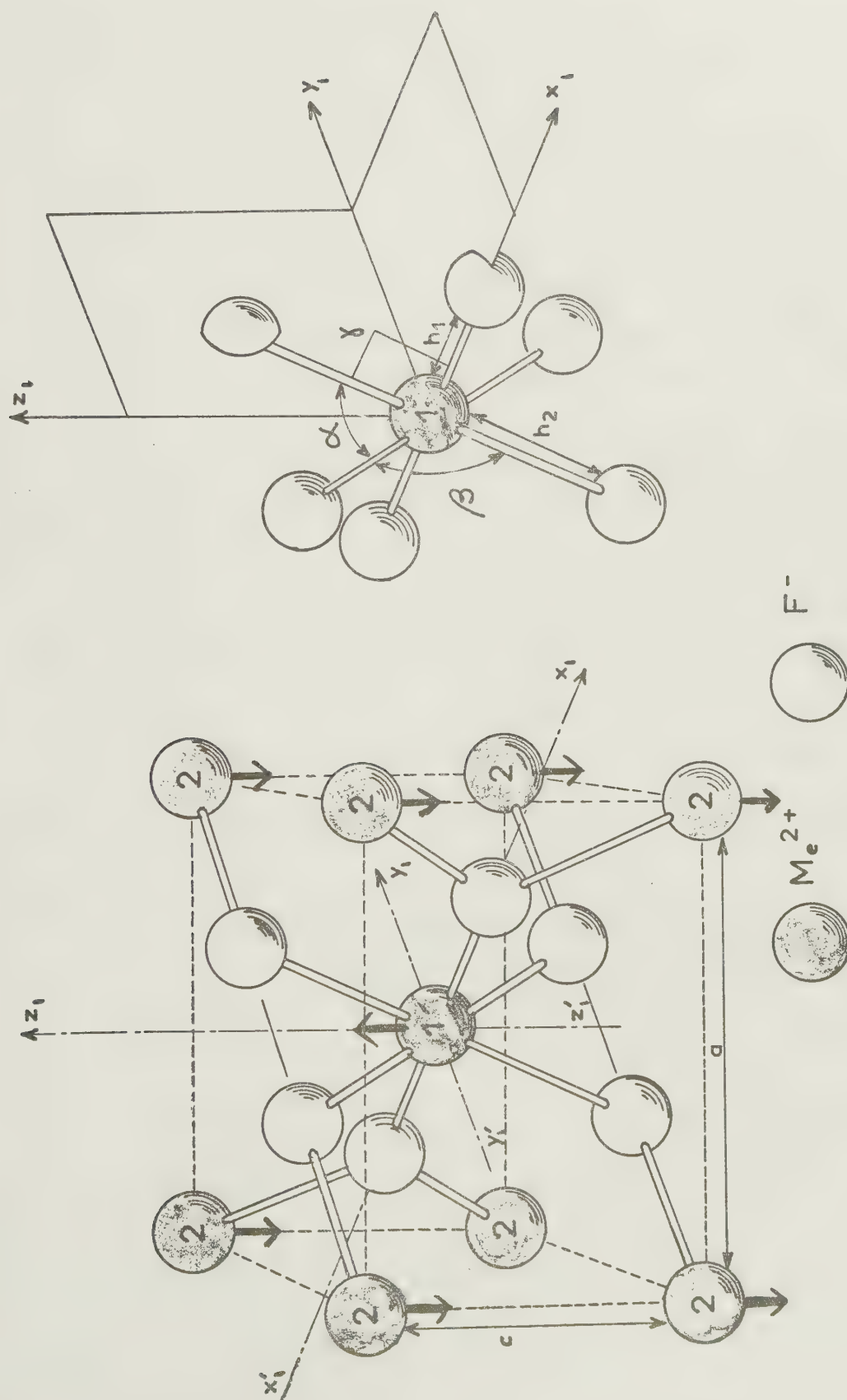


Fig.13 - Maille élémentaire des fluorures quadratiques MeF_2 .

Phase antiferromagnétique - MnF_2 présente une transition antiferromagnétique à la température $T_N = 67,34^\circ\text{K}$ [34]. Les spins $S = 5/2$ des ions Mn^{2+} s'orientent parallèlement à l'axe c selon deux sous-réseaux qui correspondent aux sites A et B. Le groupe magnétique ponctuel est $D_{4h}(C_{2h})$: il contient les opérations unitaires du groupe C_{2h} et les opérations de D_{4h} distinctes de celles de C_{2h} , ces dernières étant multipliées par l'opération θ de renversement du temps. Le groupe d'espace est $D_{4h}^{14}(D_{2h}^{12})$. Les sites Mn^{2+} ont la symétrie unitaire C_{2h} [35].

3. Les fluorures perovskites RbMnF_3 et KMnF_3 .

A haute température, RbMnF_3 et KMnF_3 sont paramagnétiques avec la structure cubique perovskite comme les fluorures isomorphes KMF_3 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) ou RbCoF_3 .

A basse température, ils présentent une transition antiferromagnétique :

$$\text{RbMnF}_3 : T_N = 82,7^\circ\text{K} \quad ; \quad \text{KMnF}_3 : T_N = 88,3^\circ\text{K} \quad .$$

RbMnF_3 [28,36,37] reste cubique entre 300°K et 4°K et ne présente aucune distorsion dans l'état antiferromagnétique. La structure perovskite correspond au groupe d'espace O_h^7 , au groupe ponctuel O_h . La symétrie du site Mn^{2+} est O_h . Chaque ion est entouré d'un octaèdre de 6 F^- . Si Mn^{2+} est au centre de la maille, les F^- sont aux centres des faces et les Rb^+ aux sommets. A 300°K , $a = 4,24 \text{ \AA}$. Dans la phase antiferromagnétique, les spins $5/2$ des Mn^{2+} s'orientent selon l'un des 4 axes d'ordre 3 ($\langle 1, \pm 1, \pm 1 \rangle$). La symétrie des sites est C_{3i} . Le paramètre de la maille est doublé. Les spins de deux proches voisins sont antiparallèles. L'anisotropie très faible stabilise mal la direction des spins qui basculent dans la direction $\langle 100 \rangle$ en présence d'impuretés (Co^{2+} par exemple) [17].

	Mg F ₂	Mn F ₂	Fe F ₂	Co F ₂	Ni F ₂	Zn F ₂
a (Å)	4,625	4,8734	4,6966	4,6951	4,6506	4,7034
c (Å)	3,052	3,3099	3,3091	3,1796	3,0836	3,1335
$\frac{1}{2}(2a^2+c^2)^{\frac{1}{2}}$	3,610	3,8226	3,7103	3,6810	3,6320	3,6764
h ₁ (Å)	1,982	2,102	1,993	2,032	1,986	2,015
h ₂ (Å)	1,997	2,132	2,122	2,046	2,018	2,043
α °	80,4	78,2	77,5	78,0	80,4	79,8
β °	99,6	101,2	102,5	102,0	99,6	100,2
γ °	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0

Tableau I - Distances et angles caractéristiques
dans la maille élémentaire de divers
fluorures divalents quadratiques,
d'après Baur 13, 14.

KMnF_3 [27,38,39,40,41,42] a la même structure perovskite à la température ambiante (K^+ remplace Rb^+) et présente une transition à une phase quadratique paramagnétique à $T_c = 184^\circ\text{K}$ provoquée par un mode mou de phonon. Le groupe d'espace devient D_{4h}^{18} [42]. Entre $T_N = 88,3^\circ\text{K}$ et $T_2 = 81,5^\circ\text{K}$, KMnF_3 est antiferromagnétique et les spins orientés dans la direction $\langle 100 \rangle$ se trouvent aux noeuds d'un réseau cubique simple avec une structure de type G. Au-dessous de T_2 , les spins s'inclinent les uns vers les autres et KMnF_3 est un ferromagnétique faible. D'après Heeger [43], l'inclinaison des moments par rapport à l'axe $\langle 100 \rangle$ est de $\alpha = 2,5^\circ$: c'est tout à fait négligeable. Dans tous les cas, les écarts à la symétrie cubique dans KMnF_3 restent très faibles : les expériences de détermination des magnons d'impureté ne permettent pas de les déceler et nous négligerons dans toute la suite les distorsions à la structure perovskite.

4. Application à l'absorption infrarouge et à la diffusion Raman. Phonons de centre de zone.

Nous avons un intérêt pratique à utiliser les données structurales pour calculer les modes de vibration des fluorures de Mn^{2+} : les phonons du cristal pur et les magnons d'impureté y ont des énergies voisines et l'étude des magnons par absorption infrarouge ne devient possible que si les phonons ne les masquent pas. Pour MnF_2 il existe un phonon actif pour $E \perp c$ d'énergie voisine des magnons d'impureté. En polarisation π par contre, rien ne fait obstacle à l'étude des modes localisés. Dans les perovskites, les magnons d'impureté sont dissimulés par les phonons.

MnF_2

La maille élémentaire (paramagnétique) contient 6 atomes auxquels correspondent $3 \times 6 = 18$ branches de phonons : 3 acoustiques et 15 optiques. Le groupe du vecteur d'onde à $\vec{K} = 0$ est le

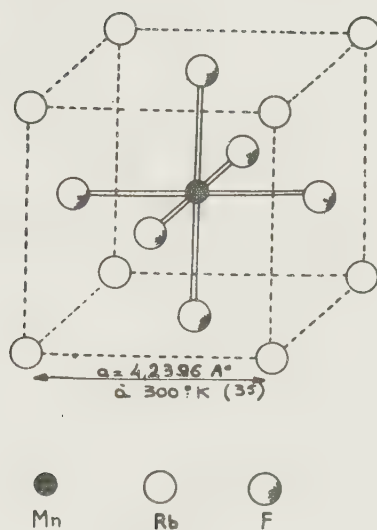


Fig. 14 - Maille élémentaire de RbMnF_3 et KMnF_3 (structure perovskite).

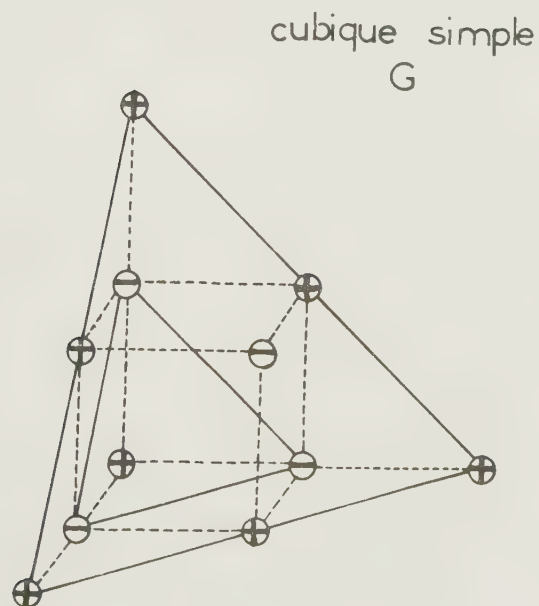


Fig. 15 - Structure antiferromagnétique de type G.
Les spins sont aux noeuds d'un réseau cubique simple avec des orientations alternées "+" et "-".

groupe ponctuel D_{4h} . Soit T_M la représentation mécanique de ce groupe sur l'espace des déplacements des atomes du cristal. T_M correspond à l'ensemble des modes de vibration à $\vec{k} = 0$ et se décompose en représentations irréductibles de D_{4h} :

$$T_M = A_{1g} + A_{2g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + E_g + 4E_u \quad (\text{notations de Matossi [44]})$$

ou

$$T_M = \Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + 2\Gamma_2^- + \Gamma_3^+ + 2\Gamma_3^- + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+ + 4\Gamma_5^- \quad (\text{notations de Dimmock et al. [45]}).$$

Les modes acoustiques à $\vec{k} = 0$ correspondent à des translations d'ensemble du cristal et se transforment comme (x, y, z) . Leur représentation T_{ac} se décompose :

$$T_{ac} = A_{2u} + E_u \quad \text{ou} \quad \Gamma_2^- + \Gamma_5^-.$$

L'absorption infrarouge à 1 phonon est due à l'interaction du champ de rayonnement avec le moment dipolaire créé par les vibrations de réseau. L'opérateur moment dipolaire se transforme comme (x, y, z) et il lui correspond la représentation Γ_M :

$$\Gamma_M = A_{2u} + E_u.$$

Les phonons optiques actifs sont donc soit A_{2u} soit E_u . Après élimination des modes acoustiques, il reste : 1 mode A_{2u} , actif pour la composante M_z du moment dipolaire (rayon extraordinaire, polarisation π , $\vec{E} // c$) et 3 modes E_u , doublement dégénérés, actifs pour les composantes M_x , M_y du moment dipolaire (rayon ordinaire, polarisations α et σ , $\vec{E} \perp c$).

C'est bien ce que nous avons observé expérimentalement à $T = 300^\circ K$.

Des mesures complémentaires à basse température nous ont montré que le déplacement du phonon E_u à 160 cm^{-1} était négligeable entre $300^\circ K$ et $4,2^\circ K$.

Nous avons fait ces expériences au moyen du spectromètre à réseau décrit dans les montages expérimentaux.

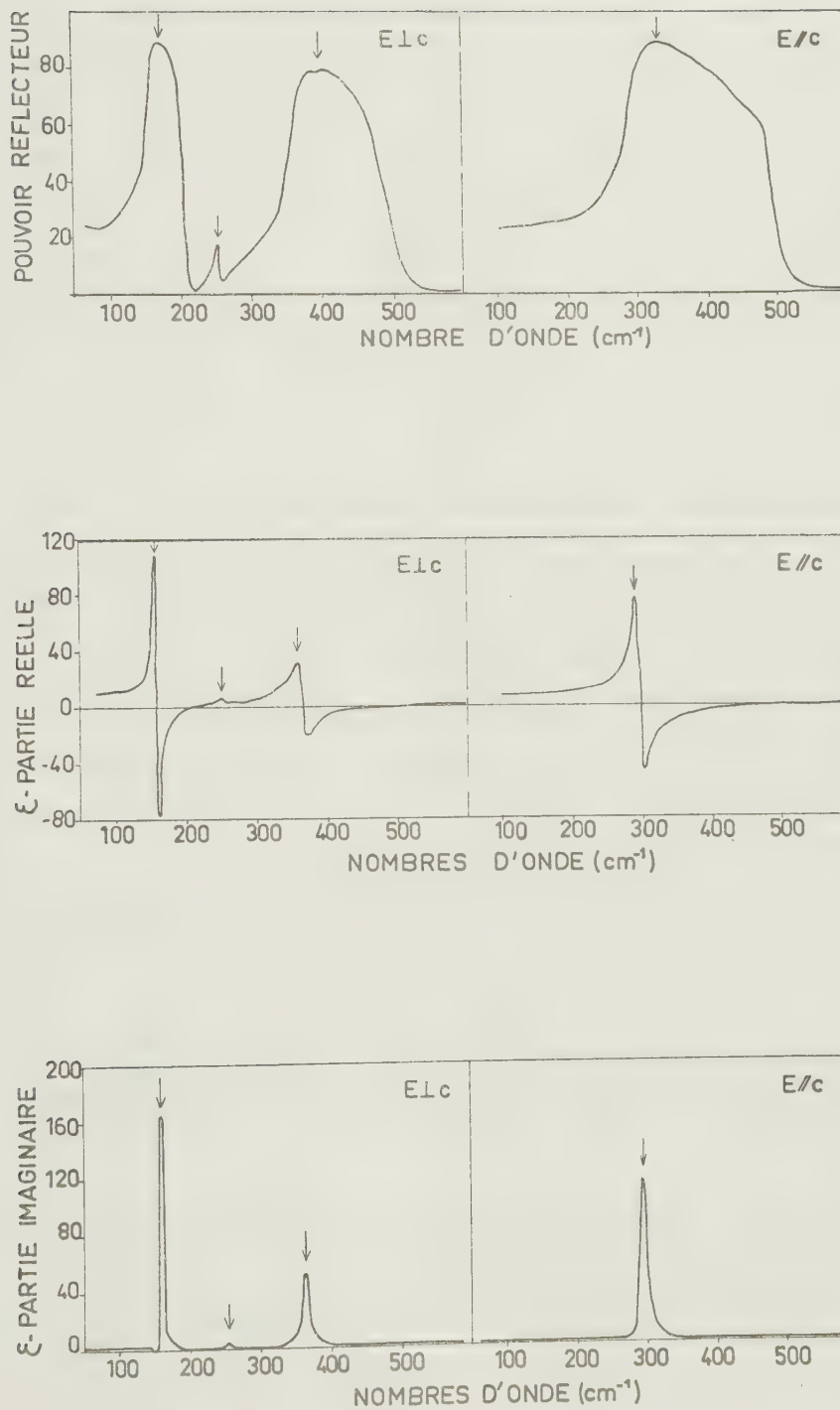


Fig. 16 - Spectres d'absorption infrarouge par les vibrations de réseau dans MnF_2 - Mesure du pouvoir réflecteur, de la partie réelle et de la partie imaginaire de la constante diélectrique pour $E // c$ et $E \perp c$ - Les flèches indiquent les positions du mode $A_{2u}(E // c)$ et des modes $E_u(E \perp c)$, actifs en infrarouge.

Porto et al. ont étudié la diffusion Raman [47]. L'opérateur responsable de la transition Raman se transforme comme un tenseur symétrique de rang 2 de trace nulle. Les modes optiques actifs à $\vec{k} = 0$ sont : B_{1g} (61 cm^{-1}), E_g (247 cm^{-1}), A_{1g} (341 cm^{-1}) et B_{2g} (476 cm^{-1}).

Les pics de phonon en diffusion Raman sont localisés autour des fréquences indiquées et leurs énergies sont très différentes de celles des magnons : les phonons ne constituent pas un obstacle à l'observation des magnons.

Au contraire, les raies d'absorption infrarouge par les phonons présentent des ailes étendues et de plus l'énergie du phonon actif E_u à 160 cm^{-1} est très proche de celle des modes à deux magnons localisés sur une impureté Ni^{2+} ou Co^{2+} . Ces modes de magnon pourront être observés dans la polarisation π seulement, à l'exclusion des autres.

Fluorures perovskites $RbMnF_3$ et $KMnF_3$.

L'absorption infrarouge par les phonons dans ces composés a fait l'objet de nombreuses études [48,49].

Dans la structure perovskite, 3 modes F_{1u} contribuent à l'absorption à un phonon, alors qu'aucun mode n'est actif en diffusion Raman.

Deux modes polaires actifs en absorption sont observés à $300^\circ K$ dans la région des magnons :

$RbMnF_3$ 197 cm^{-1} et 369 cm^{-1} , modes de magnon vers 300 cm^{-1} ,
 $KMnF_3$ 193 cm^{-1} et 395 cm^{-1} , modes de magnon vers 250 cm^{-1} .

En outre, la distorsion tétragonale de $KMnF_3$ rend un phonon à 261 cm^{-1} actif en diffusion Raman.

La position des raies d'absorption varie peu avec la température (processus à 1 phonon).

La situation est donc particulièrement mauvaise pour des études d'absorption sur les magnons : nous n'avons pas pu les faire sur ces composés. Aucun phonon au contraire n'est actif dans un processus Raman du premier ordre si la structure est cubique perovskite : on n'en observe pas dans RbMnF_3 . Les distortions de KMnF_3 rendent les phonons actifs, mais ceux-ci ne gênent pas l'observation des magnons [50].

Les fluorures perovskites/^{ne}se prêtent donc bien qu'aux expériences de diffusion Raman sur les magnons.

5. Les interactions d'échange dans MnF_2 .

Les interactions d'échange entre deux ions Mn^{2+} proches voisins se font par l'intermédiaire des anions F^- par des mécanismes de superéchange (Kramers-Anderson). Leur effet se traduit par un résultat simple : l'interaction effective entre cations Mn^{2+} peut se décrire par un hamiltonien d'échange du type Heisenberg-Dirac-van Vleck [51,52] :

$$\mathcal{H}_{\text{éch}} = - \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ nn'}} J_{nn'}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_{\alpha'}) \vec{S}(\vec{R}_\alpha) \cdot \vec{S}(\vec{R}_{\alpha'})$$

avec sommation sur les différents sites et les différents états orbitaux.

Les coefficients $J_{nn'}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_{\alpha'})$ sont les intégrales d'échange entre les ions aux sites α et α' , dans les états orbitaux respectifs n et n' .

Seules comptent les intégrales d'échange entre plus proches voisins de spins antiparallèles et parallèles [53,54] : il s'agit respectivement des 8 seconds voisins et des 2 premiers voisins d'un spin donné :

$$\mathcal{H}_{\text{ech}} = - \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \text{2è voisins}}} 2 J_2 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \text{1ers voisins}}} 2 J_1 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j .$$

ils jouent

Il faut aussi tenir compte des termes d'anisotropie :/un rôle très important dans l'orientation des spins et la structure magnétique. Les énergies mises en jeu perturbent le spectre de magnons et introduisent une bande interdite à basse énergie (résonance anti-ferromagnétique [55]).

L'anisotropie a deux causes principales :

- Le couplage spin-orbite et les termes de basse symétrie du champ cristallin peuvent créer une anisotropie locale. Mn^{2+} est un ion S dans un environnement quasi-cubique de 6 F^- pour MnF_2 et cubique pour les perovskites. Ces effets locaux sont très faibles, nous les négligerons.

- Un système de moments magnétiques présente des interactions dipôle-dipôle :

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j D_{ij} \{ \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3 r_{ij}^{-2} (\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \} ,$$

$$D_{ij} = g^2 \mu_B^2 r_{ij}^{-3} .$$

L'expression entre parenthèses peut se développer sous la forme [51,56] $A+B+C+D+E+F$ avec

$$A = S_i^z S_j^z (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) ,$$

$$B = - \frac{1}{4} (S_i^- S_j^+ + S_i^+ S_j^-) (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) ,$$

$$C = \frac{3}{2} (S_i^+ S_j^z + S_i^z S_j^+) \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{-i\varphi_{ij}} ,$$

$$D = \frac{3}{2} (S_i^- S_j^z + S_i^z S_j^-) \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{i\varphi_{ij}} ,$$

$$E = \frac{3}{4} S_i^+ S_j^+ \sin^2 \theta_{ij} e^{-2i\varphi_{ij}} ,$$

$$F = \frac{3}{4} S_i^- S_j^- \sin^2 \theta_{ij} e^{2i\varphi_{ij}} ,$$

θ_{ij} et φ_{ij} spécifient l'orientation de $\vec{r}_{ij}$.

Les termes A et B donnent une contribution isotrope en $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ qui peut être incluse dans les intégrales d'échanges entre proches voisins. La modification du couplage est faible [57] :

$$\Delta J_1 \simeq 0,05 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad \Delta J_2 \simeq -0,005 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad \Delta J_3 \simeq 0,0075 \text{ cm}^{-1} \quad .$$

Une fois déduite la contribution isotrope, il reste de A un terme d'Ising $S_i^Z S_j^Z$ qu'on peut développer en termes de déviations de spin. Au premier ordre on obtient l'approximation du champ d'anisotropie, soit une contribution de la forme

$$\beta H_A \left(\sum_i g_i S_i^Z - \sum_j g_j S_j^Z \right) ,$$

(i, sites du sous-réseau A , j, sites du sous-réseau B) ,

$$g_i = g_j = g_{\text{Mn}^{2+}} = 2,002 \quad [58] \quad .$$

Au deuxième ordre on obtient une interaction entre déviations de spin. Le cas le plus intéressant est celui des deuxièmes voisins : le calcul montre que cet effet est négligeable.

Les termes C, D, E et F ne conservent pas le nombre de déviations de spin et interviennent en perturbation au deuxième ordre. Leur effet est lui aussi très faible.

L'anisotropie est parfois écrite sous la forme

$$\sum_i D S_i^{Z^2} + \sum_j D S_j^{Z^2}$$

équivalente à la précédente pour $D = g\beta H_A/2S$ si le nombre de déviations de spin sur un site donné est faible (0 ou 1). Elle ne s'applique pas au cas d'une double déviation de spin (mode s_0^2 sur l'impureté).

En présence d'un champ magnétique extérieur $H//Oz$, on a une contribution Zeeman à l'énergie du système :

$$\mathcal{H}_Z = \beta H \left(\sum_i g_i S_i^Z + \sum_j g_j S_j^Z \right) .$$

En résumé, le système des spins de MnF_2 est décrit par l'hamiltonien :

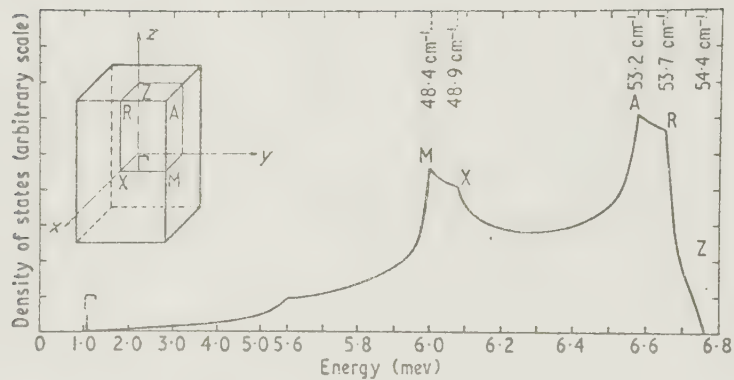


Fig. 17 - Densité des états de magnon dans MnF_2 à $4,2^\circ\text{K}$, d'après Nikotin et al. [54].

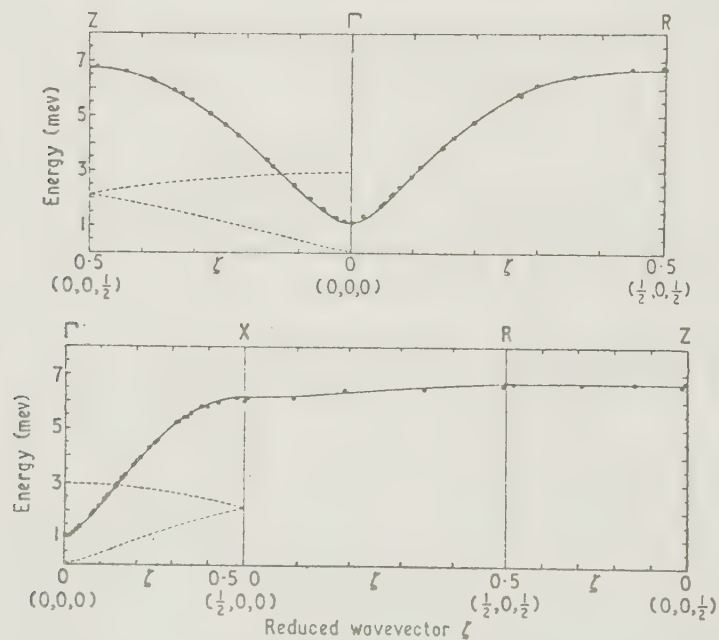


Fig. 18 - Dispersion des magnons dans MnF_2 à $4,2^\circ\text{K}$.

Les points correspondant aux mesures expérimentales et la courbe continue au meilleur ajustage des paramètres ($J_1 = 0,226 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -1,226 \text{ cm}^{-1}$ et $J_3 = -0,003 \text{ cm}^{-1}$), d'après Nikotin et al. [54].

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ech}} + \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_Z ,$$

$$\mathcal{H}_{\text{ech}} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_2 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{\langle ii' \rangle} J_1 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i'} - \sum_{\langle jj' \rangle} J_1 \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j'} ,$$

$$\mathcal{H}_a = \beta H_A \left(\sum_i g_i S_i^Z - \sum_j g_j S_j^Z \right) ,$$

$$\mathcal{H}_Z = \beta H \left(\sum_i g_i S_i^Z + \sum_j g_j S_j^Z \right) .$$

Les paramètres ont été mesurés par diffusion de neutrons [53, 54] :

$$J_1 = +0,226 \pm 0,008 \text{ cm}^{-1} ,$$

$$J_2 = -1,226 \pm 0,008 \text{ cm}^{-1} ,$$

$$J_3 = -0,030 \pm 0,008 \text{ cm}^{-1} .$$

H_A est obtenu par résonance antiferromagnétique [55] :

$$g_{\text{Mn}^{2+}} \beta H_A = 0,772 \text{ cm}^{-1} .$$

6. Les magnons de RbMnF_3 et de KMnF_3 .

Le système des spins des fluorures perovskites est plus simple que celui de MnF_2 , car la symétrie est cubique ou presque, et les termes d'anisotropie sont très faibles.

Notons que les spins premiers voisins sont sur des sous-réseaux différents et que les deuxièmes voisins sont sur le même sous-réseau. C'est le contraire de MnF_2 . Les intégrales d'échange ont été mesurées par diffusion de neutrons. Seul l'échange entre premiers voisins est important, mais l'imprécision des mesures n'exclut pas la possibilité d'un échange entre deuxièmes voisins. Les résultats sont :

$$\text{RbMnF}_3 \text{ [37]} : J_1 = -2,32 \pm 0,21 \text{ cm}^{-1} , J_2 = 0,0 \pm 0,14 \text{ cm}^{-1} ;$$

$$\text{KMnF}_3 \text{ [59]} : J_1 = -2,64 \pm 0,28 \text{ cm}^{-1} , J_2 = -0,076 \pm 0,014 \text{ cm}^{-1} .$$

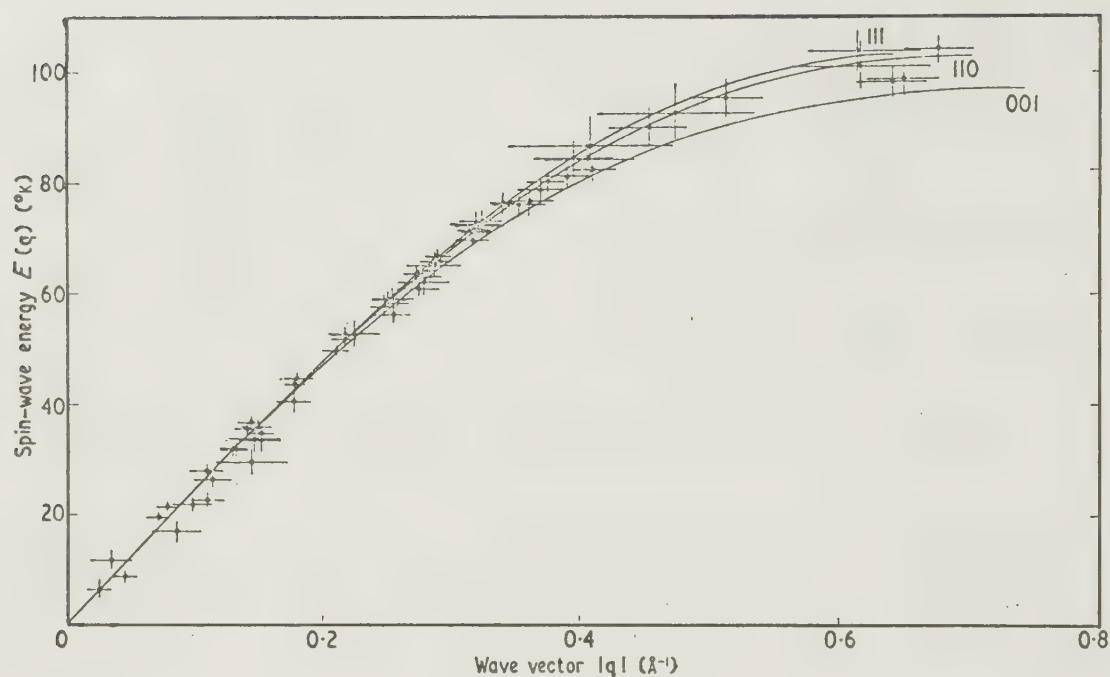


Fig. 19 - Dispersion des magnons dans RbMnF_3 à $4,2^\circ\text{K}$, d'après Windsor et al. [37].

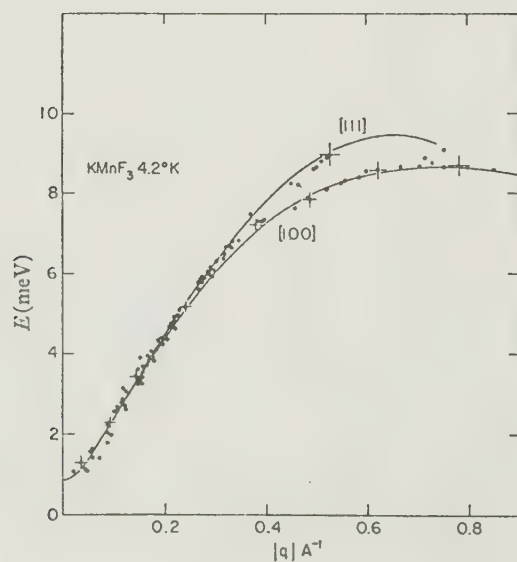


Fig. 20 - Dispersion des magnons dans KMnF_3 à $4,2^\circ\text{K}$, d'après Pikart et al. [59].

L'anisotropie a été mesurée par la résonance antiferromagnétique [28]. Elle est très faible dans RbMnF_3 : le champ d'anisotropie est dirigé dans la direction $\langle 111 \rangle$,

$$H_A = 4,47 \pm 0,04 \text{ Oe} \quad \text{soit} \sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}.$$

L'introduction d'impuretés peut modifier l'anisotropie très facilement. Dans le système $\text{RbMnF}_3 : \text{Co}^{2+}$, on observe un basculement de l'orientation des spins de la direction $\langle 111 \rangle$ à la direction $\langle 001 \rangle$ quand la concentration de Co^{2+} dépasse 340 ppm.

Dans KMnF_3 les spins sont orientés dans la direction $\langle 001 \rangle$. L'anisotropie mesurée par résonance antiferromagnétique [60] est très faible. Les mesures les plus récentes du gap par diffusion de neutrons [61] semblent indiquer une valeur faible en accord avec la résonance antiferromagnétique et inférieure à la valeur $H_A \sim 3,1 \text{ kOe}$ initialement signalée [59]. Notons au passage que les distorsions à la structure cubique n'entraînent aucun effet appréciable sur la dispersion des magnons.

Chapitre IV

PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES MAGNONS
ET REGLES DE SELECTION POUR LES MODES LOCALISES

Une série d'études récentes a manifesté l'influence de l'ordre magnétique sur les propriétés spectroscopiques des composés antiferromagnétiques et notamment des fluorures MnF_2 , RbMnF_3 et KMnF_3 .

Les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman permettent l'observation directe des magnons : résonance antiferromagnétique [62], absorption dipolaire électrique à deux magnons [63], diffusion Raman par un ou deux magnons [64]. Les effets de champ cristallin dominant la structure générale des spectres d'absorption et de fluorescence dans le domaine visible, mais les détails fins montrent que les interactions d'échange jouent un rôle essentiel. On observe en absorption et en émission non seulement des raies d'excitons - essentiellement dipolaires magnétiques - mais aussi des bandes latérales à 1 magnon des raies d'excitons, de caractère dipolaire électrique et analogues aux bandes latérales de phonon [31,65,66,67].

Les mécanismes responsables de ces divers effets dans le cristal pur antiferromagnétique ont une action locale sur les paires d'ions couplés par l'échange. Ils se transposent directement à une paire d'ions différents, par exemple à une impureté et à ses voisins sous réserve d'un effet d'échange entre l'hôte et l'impureté. Nous pouvons reprendre les techniques d'étude des magnons du cristal pur pour chercher les modes localisés d'impureté - par absorption infrarouge, diffusion Raman ou émission de fluorescence.

Nous pouvons prévoir les règles de sélection pour les modes d'impureté. La symétrie du cristal permet de construire à partir des états de base d'un système d'Ising, un ensemble de modes symétrisés s, p, d, f, etc. qui ressemblent aux modes d'impureté réels et qui en ont les propriétés de symétrie. La connaissance des processus d'interaction permet alors de déterminer les modes actifs dans une expérience donnée.

1. Propriétés spectroscopiques des cristaux purs et mécanismes d'interaction spin-rayonnement.

Considérons les fluorures manganoux décrits au chapitre II. Soit un ion Mn^{2+} dans un état excité : les interactions entre Mn^{2+} vont diffuser rapidement l'excitation sur les ions voisins. Les électrons 3d sont fortement liés et les interactions intraioniques sont beaucoup plus importantes que celles entre ions différents : les excitations dans un tel cristal sont décrites par des excitons de Frenkel [31]. Les magnons sont un type particulier d'excitons de Frenkel pour lesquels l'état excité ne diffère de l'état fondamental que par la composante S_z du spin ($\Delta S_z = 1$).

Les transitions observées peuvent se classer selon le processus d'excitation qui est, soit à un centre avec création ou destruction d'une excitation à $\vec{k} = 0$, soit à deux centres avec création de deux excitations $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 \approx 0$ (le vecteur d'onde des photons mis en jeu est faible). Dans le dernier cas, les excitations sont en général en bord de zone où la densité d'état est élevée. Pour ces processus, les interactions entre voisins jouent un rôle essentiel.

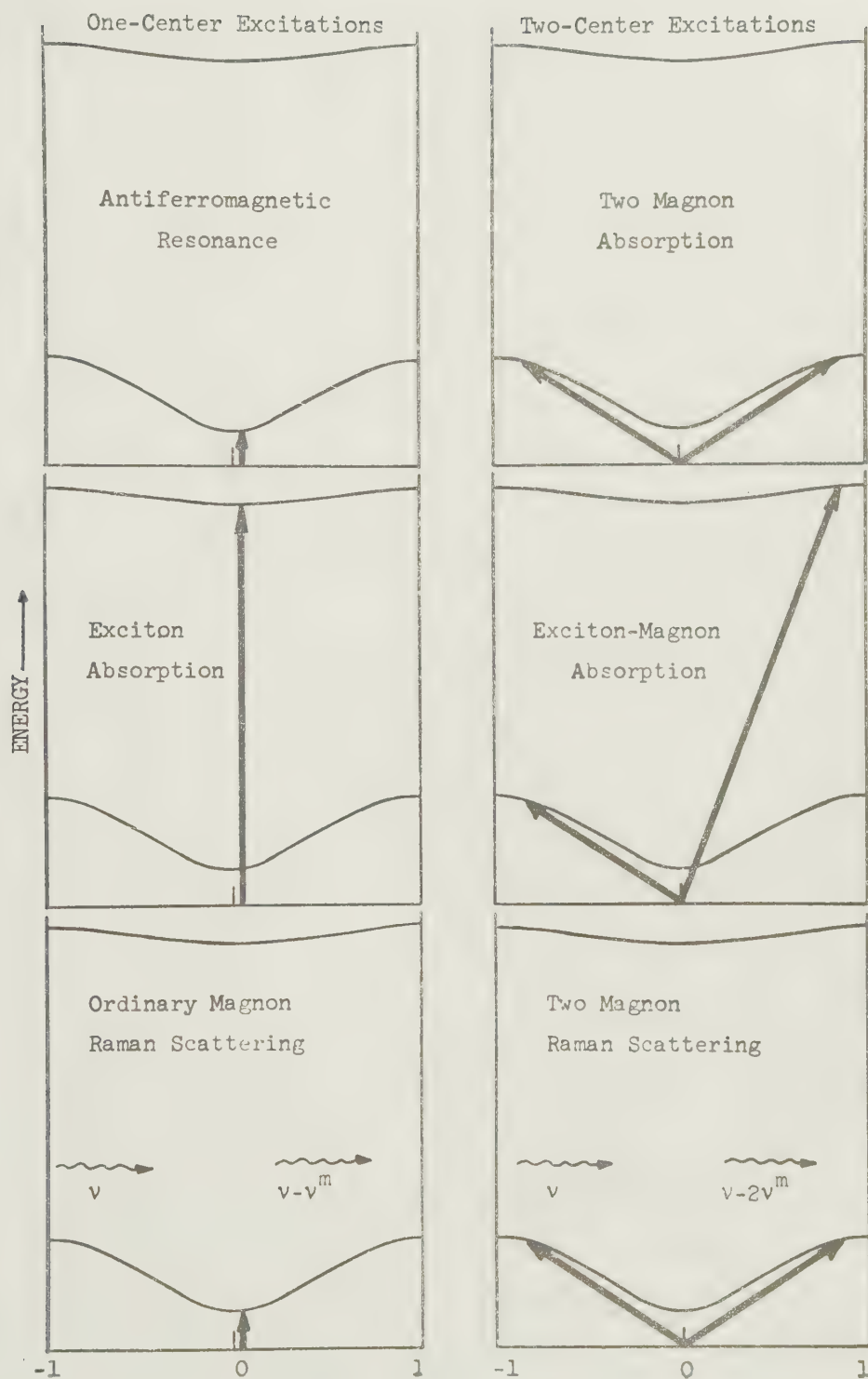


Fig. 21 - Résumé des mécanismes spectroscopiques utilisés dans l'étude des matériaux magnétiques purs. (Ils se transposent au cas des systèmes impurs).

a) Les mécanismes à un centre ne présentent pas de complication particulière et se rattachent aux transitions dipolaires magnétiques du cristal pur [10,68] induites sur un ion donné par le jeu du rayonnement et du champ cristallin. En effet, les magnons sont des excitations de faible énergie qui résultent de la modification de la composante de spin des ions du cristal, et correspondent pour un ion donné à des transitions à l'intérieur d'un même terme spectral. Dans ces conditions, si la parité est un bon nombre quantique, seules les transitions dipolaires magnétiques restent permises en absorption. Par exemple, la résonance antiferromagnétique - absorption d'un magnon à $\vec{k} = 0$ - est de caractère dipolaire magnétique. On attend donc que les transitions analogues présentent le même caractère dans les cristaux impurs : excitation par absorption d'un mode s_0 ou d'un mode de couche. Une absorption dipolaire électrique impliquerait un processus d'ordre trop élevé pour devenir observable. Il faudrait une intervention du couplage spin-orbite et de l'échange, dans un état excité virtuel de parité impaire, situé à plusieurs 10^4 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental. Par ailleurs, on admet que la diffusion Raman à un magnon est un processus doublement dipolaire électrique par l'intermédiaire du couplage spin-orbite [64].

b) Les processus à deux centres ont un caractère dipolaire électrique : le système de spins est couplé au champ électrique du rayonnement beaucoup plus qu'au champ magnétique. Il faut associer aux spins, des moments dipolaires électriques pour les effets d'absorption, et des polarisabilités électriques pour la diffusion. Le moment dipolaire électrique associé à une paire de spins $j1$ peut s'écrire, d'après Moriya [69] :

$$P_{j1}^{\alpha} = \pi_{j1}^{\alpha} (\vec{S}_j \cdot \vec{S}_1) + \sum_{\beta\gamma} p_{j1}^{\alpha,\beta\gamma} (S_{j\beta} S_{1\gamma} + S_{j\gamma} S_{1\beta}) + \sum_{\beta} d_{j1}^{\alpha,\beta} [\vec{S}_j \times \vec{S}_1]_{\beta},$$

(α, β, γ : composantes x, y, z).

Les symétries permettent de simplifier cette expression et de relier les $\vec{P}_{jl}$ correspondants à des paires $\langle jl \rangle$ différentes. Le terme "isotrope" $\vec{\pi}$ est en général plus important que les termes tensoriels Γ et d déduits par exemple d'un calcul de perturbation mené à un ordre plus élevé. Dans la structure perovskite, on déduit de la symétrie que $\vec{\pi} \equiv 0$, alors que pour la structure rutile (MnF_2), $\vec{\pi} \neq 0$: le spectre d'absorption à deux magnons s'observe en infrarouge pour MnF_2 [63] mais non pour RbMnF_3 et KMnF_3 [78]. La valeur nulle de $\vec{\pi}$ est liée à l'existence d'un centre de symétrie pour une paire de spins couplés voisins.

Plusieurs mécanismes peuvent créer un tel moment dipolaire effectif $\vec{\pi}$ dépendant du spin. Ils invoquent, soit le couplage d'échange dans les états excités, soit une modulation de l'échange par les phonons.

α) Tanabe, Moriya et Sugano [71,72] notent qu'une paire d'ions i et j voisins et couplés par échange, peut être excitée par le rayonnement à un état intermédiaire virtuel où l'un des ions est dans un état impair. Elle retourne à l'état orbital final par une interaction d'échange entre l'état excité et l'état fondamental. Au bout du compte, l'absorption du rayonnement crée deux déviations de spin sur les sites i et j . C'est l'absorption à deux magnons ou par les bandes latérales de magnon sur les raies d'excitons, selon que l'état orbital final est le même que l'état initial ou non.

Le mécanisme T.M.S. peut se représenter par l'élément de matrice du moment dipolaire effectif :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{i\uparrow} \varphi_{j\downarrow} | \vec{P}_{ij} | \varphi_{i\downarrow} \varphi_{j\uparrow} \rangle &= \sum \langle \varphi_{i\uparrow} \varphi_{j\downarrow} | \vec{P} | \varphi_{i\uparrow}^{\text{exc}} \varphi_{j\downarrow} \rangle \langle \varphi_{i\uparrow}^{\text{exc}} \varphi_{j\downarrow} | V | \varphi_{i\downarrow} \varphi_{j\uparrow} \rangle \\ &\times [\Delta E(\varphi_i^{\text{exc}} - \varphi_i)]^{-1} + \text{termes analogues inter-} \\ &\quad \text{changeant } P \text{ et } V, i \end{aligned}$$

T. M. S.

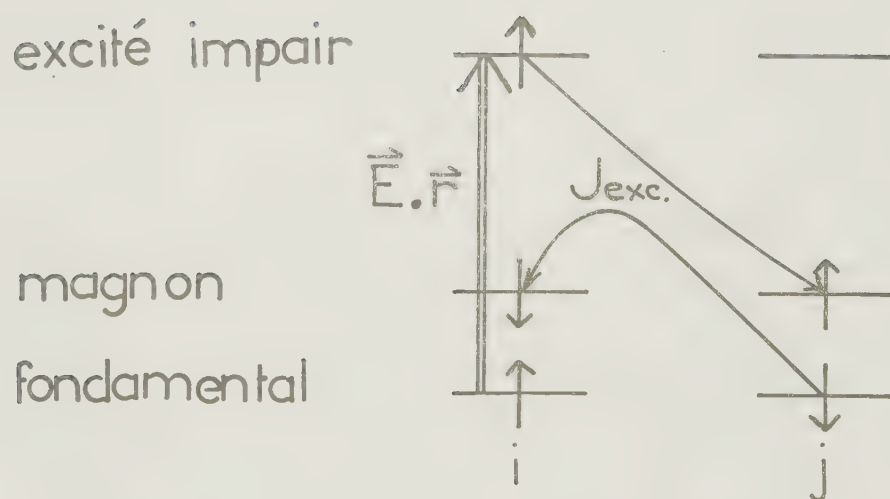


Fig. 22 - Mécanisme T.M.S. - Représentation schématique de l'absorption à deux magnons, pour une paire d'ions i et j couplés par échange.

φ_i, φ_j : orbitales des ions i et j ; $\uparrow \downarrow$: spins "+" et "-" ;

φ_i^{exc} : orbitale excitée impaire

$\vec{P}$: opérateur moment dipolaire, $\vec{P} = e\vec{r}$,

V : opérateur impliquant un échange (interaction de Coulomb $\frac{e^2}{r_{ij}}$).

La diffusion Raman au deuxième ordre par les magnons s'interprète de la même manière avec deux couplages dipolaires électriques. Les transitions virtuelles peuvent se schématiser comme indiqué sur la figure 23.

L'élément de matrice peut s'écrire :

$$M_{ij} = S_i^+ S_j^-$$

$$\times \left\{ \sum_{\substack{i_{\text{exc}} \\ j_{\text{exc}}}} \frac{\langle \varphi_{j\uparrow} | \vec{E}_{\text{dif}} \cdot e\vec{r}_1 | \varphi_{j\uparrow}^{\text{exc}} \rangle \langle \varphi_{i\downarrow} \varphi_{j\uparrow}^{\text{exc}} | V | \varphi_{j\downarrow} \varphi_{i\uparrow}^{\text{exc}} \rangle \langle \varphi_{i\uparrow}^{\text{exc}} | \vec{E}_{\text{inc}} \cdot e\vec{r}_1 | \varphi_{i\uparrow} \rangle}{(E_{j_{\text{exc}}} - \hbar\omega_{\text{inc}})(E_{i_{\text{exc}}} - \hbar\omega_{\text{inc}})} \right\}$$

+ termes analogues.

On peut rattacher à ce type de mécanisme une proposition de Halley [73], pour expliquer l'absorption à deux magnons dans FeF_2 par l'interaction du moment dipolaire de l'ion i avec le moment quadrupolaire de l'ion j . Il conduit à un hamiltonien effectif de même type que le mécanisme T.M.S., mais il ne semble pas applicable au cas de MnF_2 et paraît être en général plus faible que T.M.S., même pour FeF_2 .

β) Le moment dipolaire peut être induit par les phonons. Ce mécanisme suggéré aussi par Halley [74] résulte de la modulation de l'échange par les vibrations du réseau. Si l'intégrale d'échange dépend de la position des ions, on peut déduire un développement

$$J_{ij}(R_k) = J_{ij}(R_k)_0 + (\partial J_{ij} / \partial R_k) \delta R_k + \dots$$

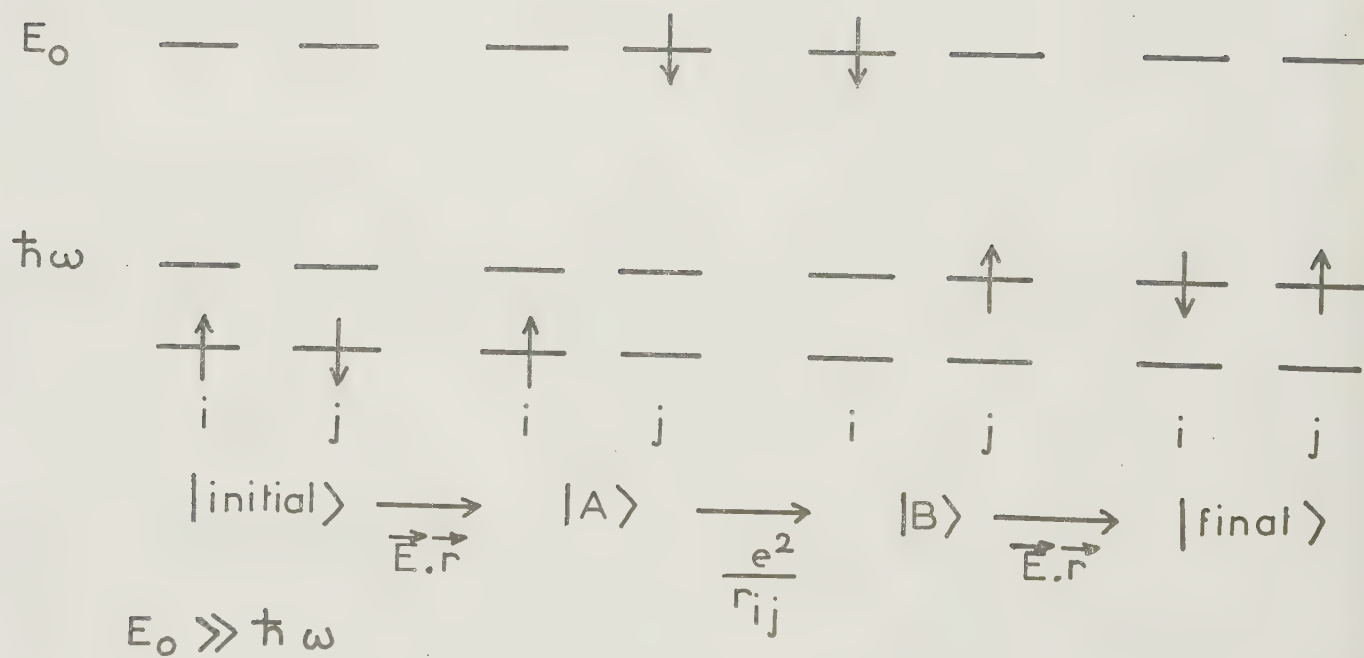


Fig. 23 - Mécanisme de la diffusion Raman à deux magnons.
 Le couplage dipolaire intervient deux fois, et
 l'échange dans les états orbitaux excités une fois.

L'opérateur "déplacement" $\delta \vec{R}_k$ s'exprime par une combinaison linéaire d'opérateur de phonons $b_{k\lambda}^*$, $b_{k\lambda}$. L'interaction entre le système de spins et le rayonnement se traduit par un hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}_{ij} = \vec{E} \cdot \vec{\pi}_{ij} (S_i^+ S_j^-) + \text{h.c.} \quad .$$

$\vec{\pi}$ dépend des dérivées $\partial J_{ij} / \partial R_k$ et des phonons mis en jeu. Le mécanisme peut se schématiser de la même manière que le mécanisme T.M.S., en remplaçant l'état virtuel intermédiaire électronique excité par un état vibrationnel avec excitation d'un phonon.

Les mécanismes envisagés conduisent au même hamiltonien effectif. La forme des raies observées fortement asymétriques n'est pas un test décisif en faveur de l'un ou de l'autre. Le profil des raies d'absorption ou de diffusion à deux magnons s'interprète en tenant compte de la densité d'état et des interactions magnon-magnon [70] (deux déviations de spins sur des sites voisins requièrent une énergie d'excitation moindre que pour des sites éloignés). Les deux mécanismes font appel aux mêmes types de voisins et donnent les mêmes formes de raie. Des calculs plus complets avec le mécanisme T.M.S. donnent des ordres de grandeur en bon accord avec l'expérience. Le mécanisme de Halley a donné lieu à des évaluations moins précises mais en accord avec les faits. Le mécanisme T.M.S. a été utilisé plus souvent, notamment dans l'interprétation de la diffusion Raman sur les magnons par Fleury et Loudon [64].

Nous verrons que les deux mécanismes conduisent à des règles de sélection différentes pour les modes d'impureté : le mécanisme T.M.S. est sensible à la structure électronique et "voit" l'impureté, tandis que le mécanisme de Halley implique des phonons peu perturbés pour une impureté de masse et de constantes de force voisines de celles des ions du réseau. La symétrie des modes d'im-

pureté observés devrait alors être la même que celle des modes du cristal pur. L'étude des modes d'impureté peut permettre une indication sur le mécanisme.

2. Observation des modes d'impureté.

Nous avons vu des mécanismes qui associent à une paire d'ions i et j couplés par échange un moment dipolaire effectif $\vec{P}_{\text{eff}} = \vec{\pi}_{ij}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$ ou une polarisabilité électrique dépendant du spin. Ces processus expliquent l'absorption ou la diffusion de la lumière par les magnons, et rien ne s'oppose à leur application au cas d'une paire d'ions différents. Ils ont permis d'interpréter les spectres de paires Mn-Mn et Mn-Ni observés dans le visible avec $\text{KZnF}_3 : \text{Mn}$ et $\text{KZnF}_3 : \text{Mn}, \text{Ni}$ [75], et ils se généralisent à l'étude des bandes latérales à un magnon des raies d'excitons [31, 66].

L'absorption infrarouge par exemple, est liée aux phénomènes d'échange entre les deux ions de la paire et à la possibilité de créer deux déviations de spin simultanées aux sites i et j , que les deux ions soient les mêmes ou non. A priori, des effets importants doivent s'observer aussi bien avec deux ions différents qu'avec deux ions identiques, mais l'évaluation d'un ordre de grandeur reste difficile. L'intensité est réduite d'un facteur proportionnel à la concentration des impuretés pour N ions dans le cristal, il y a $\sim Nz/2$ paires "intrinsèques" et $\sim Ncz$ paires hôte-impureté. Elle dépend aussi du couplage d'échange dans l'état excité. Dans les systèmes étudiés nous trouvons un échange dans l'état fondamental plus grand dans des paires Mn-Ni ou Mn-Co, que dans les paires Mn-Mn. (Nous mesurons des constantes $J_{\text{Mn-Ni}} > J_{\text{Mn-Mn}}$ par exemple). S'il en est de même dans l'état excité, il devrait en résulter un renforcement de l'intensité des modes d'impureté. Dans $\text{MnF}_2 : \text{Ni}$, pour des concentrations de Ni^{2+} de l'ordre de 1%, nous observons

des effets d'absorption infrarouge par deux déviations de spin 10 à 20 fois plus faibles pour une paire Mn-Ni que pour une paire Mn-Mn ; ces effets sont tout à fait observables.

Nous disposons donc des mêmes techniques pour l'étude des modes magnétiques d'impureté que pour les magnons du cristal pur : il ne reste plus qu'à déterminer quels modes nous pouvons espérer observer.

3. Règles de sélection.

Nous traitons successivement la structure rutile $\text{MnF}_2 : \text{Ni}$ ou $\text{MnF}_2 : \text{Co}$ et la structure perovskite $\text{RbMnF}_3 : \text{Ni}$ ou $\text{KMnF}_3 : \text{Ni}$.

Modes localisés de $\text{MnF}_2 : \text{Ni}$ et $\text{MnF}_2 : \text{Co}$.

Nous avons donné une description des fonctions d'onde des magnons localisés dans le modèle d'Ising. Nous avons considéré une structure cubique centrée avec des spins parallèles à la direction $\langle 001 \rangle$, analogue au cas du rutile. Nous avons ici aussi une impureté, Ni^{2+} ou Co^{2+} , entourée sur le sous-réseau opposé de $z = 8$ voisins Mn^{2+} (2^{es} voisins) qui lui sont couplés par l'échange. Il y a également deux premiers voisins et quatre troisièmes voisins sur le même sous-réseau que l'impureté, mais nous ne considérons pour l'instant que l'échange entre deuxièmes voisins. Par la suite nous constaterons que l'échange entre l'impureté et ses deux premiers voisins est notable, mais cela n'affecte pas les symétries des modes.

La symétrie antiferromagnétique du site de l'impureté est $D_{2h}(C_{2h})$, c'est-à-dire que la symétrie unitaire se réduit à C_{2h} à cause des positions des anions F^- . $D_{2h}(C_{2h})$ est un groupe magnétique simple en ce sens que ses co-représentations irréductibles se déduisent des représentations irréductibles du sous-groupe unitaire C_{2h} par simple prolongement et que la considération du groupe magnétique n'introduit aucune nouvelle dégénérescence [76,77,78].

Nous savons par ailleurs que le spin des Mn^{2+} est $S = 5/2$; nous admettrons pour l'instant que le spin du Ni^{2+} est un bon spin $S' = 1$ et que les niveaux de l'ion Co^{2+} dans C_{2h} correspondent aux représentations irréductibles d'un spin $S' = 3/2$. Nous justifierons ceci facilement pour le Ni^{2+} . Quant au Co^{2+} nous verrons qu'un hamiltonien de spin avec un spin effectif $S = 3/2$ en décrit les niveaux, ses fonctions d'onde seront du type $a|3/2\rangle + b|-1/2\rangle$ par exemple, et on vérifie que dans C_{2h} , $S_z = 3/2$ et $S_z = -1/2$ correspondent à la même représentation irréductible.

Ces préliminaires permettent de construire les fonctions d'ondes dans le modèle d'Ising par la méthode donnée au chapitre II :

$$|\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle |\varphi_3\rangle |\varphi_4\rangle \dots |\varphi_n\rangle \dots ,$$

$|\varphi_1\rangle$ précise l'état de la 1ère couche, c'est-à-dire l'impureté Ni^{2+} ou Co^{2+} ,

$|\varphi_2\rangle$ précise l'état de la 2è couche : les $z = 8$ voisins Mn^{2+} de l'impureté,

$|\varphi_3\rangle$ précise l'état de la 3è couche : 26 voisins de la 2è couche, etc.

On voit aisément que les couches impaires constituent l'un des sous-réseaux et les couches paires l'autre. Nous supposons que dans l'état de Néel l'orientation du spin de l'ipureté est la même pour l'impureté et pour les Mn^{2+} du même sous-réseau. L'analogie des propriétés antiferromagnétiques de MnF_2 , CoF_2 et NiF_2 suggère un couplage Ni-Mn ou Co-Mn antiferromagnétique entre deuxièmes voisins : les résultats expérimentaux le confirmeront.

a) Calcul des représentations des modes normaux.

La représentation $\chi(\varphi)$ d'un état $|\varphi\rangle$ se ramène aux représentations $\gamma(\varphi_1), \gamma(\varphi_2), \dots$ des couches $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots$

$$\chi(\varphi) = \gamma(\varphi_1) \gamma(\varphi_2) \gamma(\varphi_3) \dots \gamma(\varphi_n) \dots$$

Les $\gamma(\varphi)$ se factorisent en $\gamma(\text{sites}) \times \gamma(\text{spin})$; $\gamma(\text{sites})$ décrit les transformations de sites, $\gamma(\text{spin})$ celles des spins et se factorise à son tour en un produit de représentations de spin.

Les états importants n'ont dans le modèle d'Ising de déviations de spin que sur l'impureté et ses 8 seconds voisins ; tous les autres spins Mn^{2+} sont $S_z = +5/2$ ou $-5/2$ selon le sous-réseau. A partir de la couche 3, tous les spins d'une même couche sont égaux, et tous les sites sont équivalents : $\gamma(\varphi_n)$ ne dépend que des propriétés de transformation des spins $+5/2$ (ou $-5/2$) et du nombre de sites de la couche $n, N(n)$:

$$N(2p) = 8(3p^2 - 3p + 1), \quad N(2p+1) = 2(12p^2 + 1).$$

Transformations des spins dans C_{2h}

S_z	C_{2h}
$0 \pm 2 \pm 4 \dots$	Γ_1^+
$\pm 1 \pm 3 \pm 5 \dots$	Γ_2^+
$+\frac{1}{2} - \frac{3}{2} + \frac{5}{2} - \frac{7}{2} \dots$	Γ_3^+
$-\frac{1}{2} + \frac{3}{2} - \frac{5}{2} + \frac{7}{2} \dots$	Γ_4^+

Tableau I

Convenons de choisir le sous-réseau de l'impureté comme sous-réseau "+". Il vient :

$$\gamma_{(2p)} = (\Gamma_4^+)^{8(3p^2 - 3p + 1)} = \Gamma_1^+,$$

$$\gamma_{(2p+1)} = (\Gamma_3^+)^{2(12p^2 + 1)} = \Gamma_2^+.$$

La représentation du cristal indéfini présente une légère difficulté. Si l'on construit successivement $\chi_2 = \gamma(\varphi_1) \gamma(\varphi_2)$, $\chi_3 = \chi_2 \gamma(\varphi_3) \dots$, $\chi_n = \chi_{n-1} \gamma(\varphi_n) \dots$, on passe des représentations $\chi_{2p-1} = \chi_{2p}$ aux représentations $\chi_{2p+1} = \chi_{2p+2}$ par $\chi_{(2p+2)}^{(2p+1)} = \chi_{(2p)}^{(2p-1)} \times \Gamma_2^+$. La représentation irréductible du cristal semble donc définie à Γ_2^+ près, puisque $(\Gamma_2^+)^2 = \Gamma_2^+$, mais cette ambiguïté affecte tous les états de la même manière : pour deux états des deux premières couches auxquels correspondent χ_2^I et χ_2^{II} les représentations du cristal infini seront, soit χ_2^I et χ_2^{II} , soit $\chi_2^I \Gamma_2^+$ et $\chi_2^{II} \Gamma_2^+$. Les éléments de matrice d'un opérateur O entre les états I et II ne sont pas modifiés parce que

$$\chi_2^I \Gamma(0) \chi_2^{II*} = \chi_2^I \Gamma_2^+ \Gamma(0) \chi_2^{II*} (\Gamma_2^+)^* = \chi_2^I \Gamma(0) \chi_2^{II} \underbrace{\times \Gamma_2^+ \Gamma_2^+}_{\Gamma_1^+}.$$

Ceci revient à dire qu'il suffit de considérer les propriétés de transformation de l'impureté et des z voisins Mn^{2+} .

Etat fondamental : c'est l'état de Néel $|F\rangle$

$$\begin{aligned} |F\rangle &= |S_z = 1 \text{ ou } +3/2\rangle_{Ni^{2+}} |v_i = 1,8 \ S_z^i = -5/2\rangle_{Co^{2+}} \\ \chi_N &= \gamma_i \times (\Gamma_4^+)^8 = \Gamma_2^+ \text{ pour } Ni^{2+} \\ &= \Gamma_4^+ \text{ pour } Co^{2+} \end{aligned}$$

Etat $|s_0\rangle$: 1 déviation de spin sur l'impureté

Pour le Ni^{2+} , $|s_0\rangle = |S_z=0\rangle |v_i = 1,8 \ S_z^i = -5/2\rangle$

$$\chi_{s_0} = \Gamma_1^+.$$

Pour le Co^{2+} , $|s_0\rangle = |S_z = 1/2\rangle |v_i = 1,8 \ S_z^i = -5/2\rangle$

$$\chi_{s_0} = \Gamma_3^+.$$

Modes de couche : 1 déviation de spin sur 1 des 8 sites Mn^{2+} : ceux-ci ne sont plus équivalents. La représentation $\gamma(\varphi_2)$ dépend des sites et des spins :

$$\begin{aligned}\gamma(\varphi_2) &= \varphi_2(\text{sites}) \times \gamma_2(\text{spins}) , \\ \gamma_2(\text{spins}) &= [\Gamma(S_z = -5/2)]^7 \bullet [\Gamma(S_z = -3/2)]^1 = \Gamma_1^+ , \\ \gamma_2(\text{sites}) &= 2(\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_1^- + \Gamma_2^-) \text{ (ses caractères sont tous} \\ &\quad \equiv 0, \text{ sauf pour l'identité de caractère 8)}.\end{aligned}$$

Donc :

$$\chi(\text{couche}) = 2(\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_1^- + \Gamma_2^-) \times \gamma_{\text{imp}} = \begin{aligned} &2(\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_1^- + \Gamma_2^-) \text{ pour le } \text{Ni}^{2+} \\ &2(\Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_3^- + \Gamma_4^-) \text{ pour le } \text{Co}^{2+} \end{aligned}$$

Les 8 modes correspondent aux modes $s_0, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ et f énumérés au chapitre II. Comme la symétrie est C_{2h} , on peut considérer des combinaisons linéaires arbitraires de s_0 et d_{xy} , p_x et p_y , p_z et f , d_{xz} et d_{yz} .

On calcule les représentations des modes de paire $(1,1,0,0,...)$ et du mode $|s_0^2\rangle$ de la même manière.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

b) Calcul des règles de sélection.

L'absorption infrarouge donne lieu à des transitions dipolaires électriques ou magnétiques. L'opérateur moment dipolaire électrique se transforme comme un vecteur polaire et a pour représentation $2\Gamma_2^- + \Gamma_1^-$. Le moment dipolaire magnétique se transforme comme un vecteur axial, soit $2\Gamma_2^+ + \Gamma_1^+$. Γ_1^- correspond à $\vec{E} // c$, Γ_2^- à $\vec{E} \perp c$, Γ_1^+ à $\vec{H} // c$, et Γ_2^+ à $\vec{H} \perp c$.

Les règles de sélection pour la diffusion Raman résultent du mécanisme doublement dipolaire électrique, et correspondent à un opérateur polarisabilité qui se transforme comme un tenseur du 2^e ordre, soit : $5\Gamma_1^+ \otimes \Gamma_2^+$. Moch et Moyal ont donné les règles de sélection pour des tenseurs Raman symétriques et antisymétriques [79,80].

Représentations des modes d'impureté de $\text{MnF}_2:\text{X}$ (Ni^{2+} ou Co^{2+}).

Symétrie C_{2h} - L'impureté est sur le sous-réseau "+".

Etat du cristal	Impureté Ni^{2+}		Impureté Co^{2+}		
	(a)	(b,c)	(a)	(b)	(c)
Fondamental $ \text{F}\rangle$	Γ_2^+	(Γ_1^+)	Γ_4^+	(Γ_3^+)	Γ_1^+
$(1,0,0,\dots) = s_o\rangle$	Γ_1^+	(Γ_2^+)	Γ_3^+	(Γ_4^+)	Γ_2^+
$(2,0,0,\dots) = s_o^2\rangle$	Γ_2^+	(Γ_1^+)	Γ_4^+	(Γ_3^+)	Γ_1^+
$(0,1,0,\dots)$: modes de couche					
$ s_1\rangle = (\tilde{1}+\tilde{2}+\tilde{3}+\tilde{4}+\tilde{5}+\tilde{6}+\tilde{7}+\tilde{8})$	Γ_1^+	(Γ_2^+)	Γ_3^+	(Γ_4^+)	Γ_2^+
$ d_{xy}\rangle = (\tilde{1}+\tilde{2}+\tilde{3}+\tilde{4}-\tilde{5}-\tilde{6}-\tilde{7}-\tilde{8})$	Γ_1^+	(Γ_2^+)	Γ_3^+	(Γ_4^+)	Γ_2^+
$ p_x\rangle = (\tilde{1}+\tilde{2}-\tilde{3}-\tilde{4}+\tilde{5}+\tilde{6}-\tilde{7}-\tilde{8})$	Γ_2^-	(Γ_1^-)	Γ_4^-	(Γ_3^-)	Γ_1^-
$ p_y\rangle = (\tilde{1}+\tilde{2}-\tilde{3}-\tilde{4}-\tilde{5}-\tilde{6}+\tilde{7}+\tilde{8})$	Γ_2^-	(Γ_1^-)	Γ_4^-	(Γ_3^-)	Γ_1^-
$ d_{xz}\rangle = (\tilde{1}-\tilde{2}+\tilde{3}-\tilde{4}-\tilde{5}+\tilde{6}-\tilde{7}+\tilde{8})$	Γ_2^+	(Γ_1^+)	Γ_4^+	(Γ_3^+)	Γ_1^+
$ d_{yz}\rangle = (\tilde{1}-\tilde{2}+\tilde{3}-\tilde{4}+\tilde{5}-\tilde{6}+\tilde{7}-\tilde{8})$	Γ_2^+	(Γ_1^+)	Γ_4^+	(Γ_3^+)	Γ_1^+
$ p_z\rangle = (\tilde{1}-\tilde{2}-\tilde{3}+\tilde{4}-\tilde{5}+\tilde{6}+\tilde{7}-\tilde{8})$	Γ_1^-	(Γ_2^-)	Γ_3^-	(Γ_4^-)	Γ_2^-
$ f\rangle = (\tilde{1}-\tilde{2}-\tilde{3}+\tilde{4}+\tilde{5}-\tilde{6}-\tilde{7}+\tilde{8})$	Γ_1^-	(Γ_2^-)	Γ_3^-	(Γ_4^-)	Γ_2^-
$(1,1,0,0)$: modes de paire					
$ s_o s_1\rangle$	Γ_2^+	(Γ_1^+)	Γ_4^+	Γ_3^+	Γ_1^+
$ s_o d_{xy}\rangle$	Γ_2^+	(Γ_1^+)	Γ_4^+	Γ_3^+	Γ_1^+
$ s_o p_x\rangle$	Γ_1^-	(Γ_2^-)	Γ_3^-	Γ_4^-	Γ_2^-
$ s_o p_y\rangle$	Γ_1^-	(Γ_2^-)	Γ_3^-	Γ_4^-	Γ_2^-
$ s_o d_{xz}\rangle$	Γ_1^+	(Γ_2^+)	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_2^+
$ s_o d_{yz}\rangle$	Γ_1^+	(Γ_2^+)	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_2^+
$ s_o p_z\rangle$	Γ_2^-	(Γ_1^-)	Γ_4^-	Γ_3^-	Γ_1^-
$ s_o f\rangle$	Γ_2^-	(Γ_2^-)	Γ_4^-	Γ_3^-	Γ_1^-

(a) Représentations χ_2

(b) Représentations $\chi_2 \times \Gamma_2^+$ correspondant à des χ_n successifs

(c) La représentation de $|\text{F}\rangle$ est choisie symétrique : Γ_1^+

Les règles de sélection I.R. et Raman sont données dans le tableau III. Elles sont les mêmes pour le Ni^{2+} et pour le Co^{2+} . Ceci résulte de l'examen du tableau II : si nous multiplions par une même représentation irréductible les représentations irréductibles pour tous les états d'une même impureté, nous pouvons choisir Γ de façon à obtenir un état fondamental Γ_1^+ . Or une telle opération ne modifie pas le calcul des règles de sélection : dans C_{2h} toute représentation irréductible Γ est telle que $\Gamma \times \Gamma^* = \Gamma_1^+$ et $(\Gamma_i \Gamma) \times \Gamma(0) \times \Gamma_f^* \Gamma^* = \Gamma_i \times \Gamma(0) \times \Gamma_f^*$ pour tout opérateur O . Dans ces conditions, les états d'impureté ont les mêmes représentations pour le Ni^{2+} et le Co^{2+} (colonne c, tableau II).

c) Compatibilité des mécanismes et des règles de sélection infrarouge.

Les règles de sélection sont l'aboutissement d'un calcul formel qui tient compte seulement de la symétrie du cristal et des propriétés de transformation du rayonnement ($\vec{E}$ ou $\vec{H}$). Les interactions de la lumière avec le matériau imposent des conditions peu sévères. Par exemple, en absorption IR, l'effet à 2 magnons n'existe qu'en l'absence d'un centre de symétrie pour la paire d'ions i et j incriminée. Dans MnF_2 , l'asymétrie provient de la position des ions F^- sur le trajet de superéchange $\text{Mn}_i^{2+} - \text{F}^- - \text{Mn}_j^{2+}$. Avec les paires $\text{Mn}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ ou $\text{Mn}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ dans le cristal impur, l'asymétrie peut résulter aussi de la différence des structures électroniques des deux cations. Un examen des mécanismes d'absorption I.R. peut préciser les règles de sélection pour chacun d'eux.

α) Halley étudie la modulation de l'échange par les phonons [74]. Le remplacement de Mn^{2+} par Ni^{2+} ou Co^{2+} ne modifie pas sensiblement les phonons des fluorures MnF_2 . Les ions 3d ont des masses très voisines. Les paramètres des fluorures rutilés isomorphes restent très voisins (cf. chapitre III). Les spectres

<u>Mode</u>	<u>Raman</u> <u>symétrique</u>	<u>Raman anti-</u> <u>symétrique</u>	<u>Infra-rouge</u> <u>dipolaire</u> <u>électrique</u>	<u>Infra-rouge</u> <u>dipolaire</u> <u>magnétique</u>
s_0	zx, zy	zx, zy	I *	$\vec{H} \perp z$
s_1	zx, zy	zx, zy	I	$H \perp z$
$p_x + ip_y$	I	I	$\vec{E} // z$	I
$p_x - ip_y$	I	I	$\vec{E} // z$	I
p_z	I	I	$\vec{E} \perp z$	I
d_{xy}	zx, zy	zx, zy	I	$\vec{H} \perp z$
$d_{zx} + id_{zy}$	xx, yy, zz, xy	xy	I	$\vec{H} // z$
$d_{zx} - id_{zy}$	xx, yy, zz, xy	xy	I	$\vec{H} // z$
f	I	I	$\vec{E} \perp z$	I
s_0^2	xx, yy, zz, xy	xy	I	$\vec{H} // z$
$s_0 s_1$	xx, yy, zz, xy	xy	I	$\vec{H} // z$
$s_0(p_x + ip_y)$	I	I	$\vec{E} \perp z$	I
$s_0(p_x - ip_y)$	I	I	$\vec{E} \perp z$	I
$s_0 p_z$	I	I	$\vec{E} // z$	I
$s_0 d_{xy}$	xx, yy, zz, xy	xy	I	$\vec{H} // z$
$s_0(d_{zx} + id_{zy})$	zx, zy	zx, zy	I	$\vec{H} \perp z$
$s_0(d_{zx} - id_{zy})$	zx, zy	zx, zy	I	$\vec{H} \perp z$
$s_0 f$	I	I	$\vec{E} // z$	I

* Interdit

** Les règles de sélection étant les mêmes pour $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$. $\alpha, \beta = x, y, z$.

Tableau III

Règles de sélection des modes d'impureté pour l'absorption infra-rouge et la diffusion Raman dans MnF_2-Co^{2+} et MnF_2-Ni^{2+} .

d'absorption IR par les phonons, que nous avons mesurés dans MnF_2 [46], NiF_2 , CoF_2 et FeF_2 [81], et les spectres Raman [47], présentent des analogies marquées : les énergies des phonons, leurs forces d'oscillateurs et leurs constantes d'amortissement restent voisines quand on modifie le cation M^{2+} . La probabilité de transition pour l'absorption à 2 magnons se déduit, en perturbation du 2^e ordre, d'une expression du type :

$$\left| \sum_m \frac{\langle \text{initial} | \mathcal{H}_{\text{photon-phonon}} | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_{\text{spin-phonon}} | \text{final} \rangle}{\Delta E} \right|^2$$

La création de 2 magnons en bord de zone $\vec{k}$ et $-\vec{k}$ correspond à l'excitation virtuelle d'un phonon à $\vec{k} = 0$, actif en infrarouge. Les seuls modes possibles dans la structure rutile sont A_{2u} pour $E//c$ et E_u pour $E \perp c$. MnF_2 ne permet l'étude des magnons d'impureté que dans la polarisation $E//c$ et nous donnerons seulement le moment dipolaire effectif associé au phonon A_{2u} que calcule Halley [74] :

$$\pi_{ij}^\alpha \propto \sum_k Z_k C_k^\alpha \sum_l C_l^\alpha \frac{\partial J_{ij}}{\partial \alpha_l}$$

Les C_k^α sont les composantes $\alpha(x,y,z)$ du déplacement de l'ion k par le phonon considéré, et les Z_k sont les charges des ions k . Les sommations k et l se font sur les sites du réseau, $\sum_k$ correspond à l'excitation du phonon virtuel dans le processus d'absorption et $\sum_l$ à l'interaction spin-phonon avec émission de deux magnons. $(\partial J_{ij}/\partial \alpha_l) \neq 0$ seulement pour les ions l qui font partie du trajet de superéchange $\langle ij \rangle$, c'est-à-dire les ions i et j , et le F^- intermédiaire.

Le mode A_{2u} correspond à un déplacement d'ensemble des F^- par rapport aux cations Mn^{2+} dans la direction $\langle 001 \rangle$. Pour les

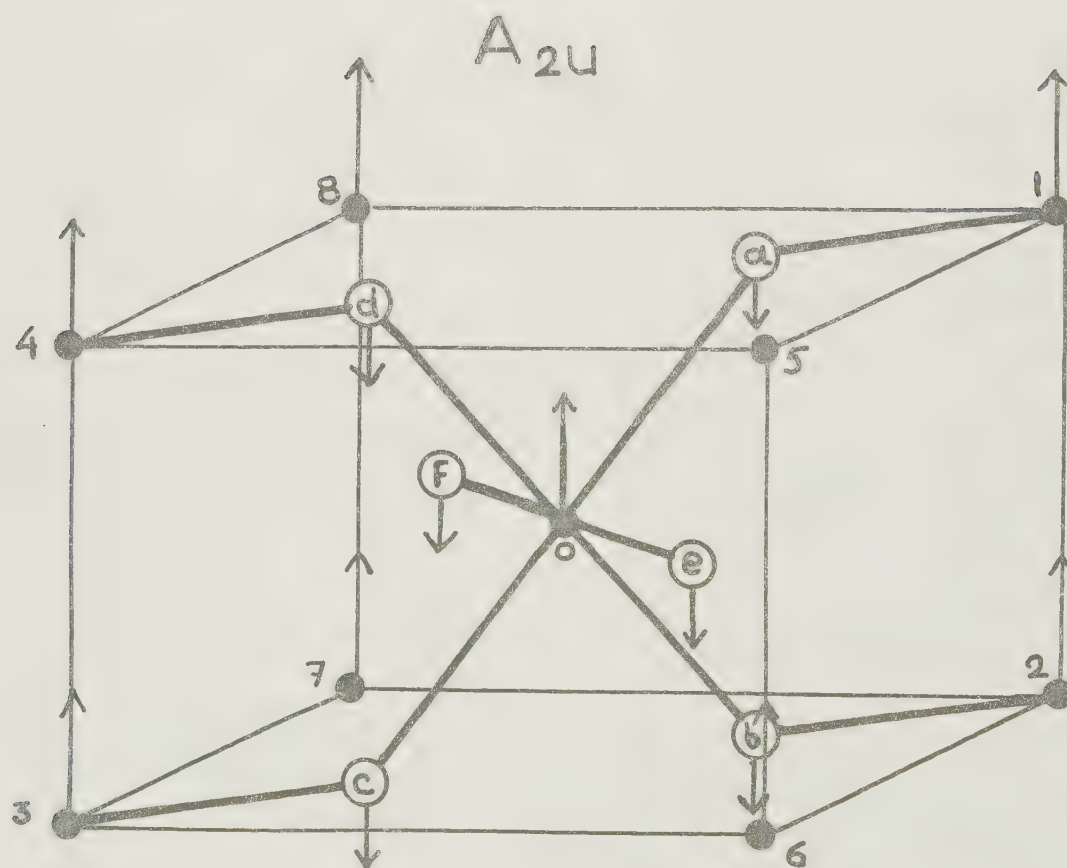


Fig. 24 - Mode de phonon A_{2u} ($\vec{k} = 0$). Les déplacements des anions F^- et ceux des cations Mn^{2+} sont de sens opposés.

sites 0, 1, 2, ..., 8 de l'"impureté" et de ses 8 voisins et pour les sites a, b, c, d, e, f des F^- intermédiaires, on obtient avec le phonon A_{2u} :

$$C_z^a = C_z^b = C_z^c = C_z^d = -\frac{M}{2m} C_z^o = -\frac{M}{2m} C_z^1 = \text{etc.} \dots, C_x^k = C_y^k = 0,$$

M , masse du cation M^{2+} (Mn^{2+} ou Ni^{2+}),

m , masse du F^- .

Les relations entre C_z^k assurent que le centre de gravité ne bouge pas (les notations des sites sont indiquées sur la figure 24).

Il suffit donc d'examiner les propriétés de transformation des C_1^z et $\partial J_{ij}/\partial z_1$. On déduit aisément (Appendice A) que $\vec{\pi}_{01} = -\vec{\pi}_{0-5}$. Par rotation d'axe z , $\vec{\pi}_{01} = \vec{\pi}_{04}$ puisque $\vec{\pi} // c$. Par inversion, $\vec{\pi}_{01} = -\vec{\pi}_{03}$ (vecteur polaire).

Il en résulte que le mode actif par le mécanisme de Halley est un mode de paire de symétrie f , soit $|s_{of}\rangle$ sous réserve de la validité des approximations exposées en appendice.

β) Tanabe, Moriya et Sugano [71] suggèrent un processus d'échange dans les états électroniques excités des cations. L'existence d'un moment dipolaire effectif $\vec{\pi}_{ij}$ provient de l'asymétrie de la paire $\langle ij \rangle$. Pour des ions identiques (MnF_2), seule la structure peut y contribuer par les positions des anions F^- de la liaison $Mn^{2+}-F^- - Mn^{2+}$. Dans $MnF_2:Ni$ cette asymétrie est considérablement amplifiée par la différence des structures électroniques entre les ions Mn^{2+} et Ni^{2+} . Ce nouvel effet doit dominer les propriétés de π_{ij} . On peut s'en convaincre par l'examen des expressions de π_{ij} données par Gondaira et Tanabe [72] et par les résultats expérimentaux de l'absorption visible sur des paires $Mn-Mn$ et $Mn-Ni$ couplées par échange dans des fluorures perovskites [75]. Bien que l'état final d'une telle paire soit un état électronique excité, le $\vec{\pi}_{ij}$ effectif de la transition a la même expression formelle qu'en absorption à 2 magnons et l'on observe des intensités

beaucoup plus élevées pour des paires Mn-Ni que pour des paires Mn-Mn.

Si la dissymétrie électronique l'emporte sur les effets structuraux, les z paires impureté-hôte deviennent équivalentes. Les interactions d'échange et les mécanismes ont une symétrie C_4^Z autour de l'impureté. Les propriétés de transformation du moment dipolaire effectif sont celles des phases p_z .

$$\begin{aligned} \pi_{01} = \pi_{0-5} \text{ par } C_4^Z, \text{ d'où } \pi_{01} = \pi_{04} = \pi_{05} = \pi_{08} = -\pi_{02} = -\pi_{03} \\ = -\pi_{06} = -\pi_{07} \end{aligned}$$

Remarque - En discutant la nature des mécanismes nous n'indiquons que des règles de sélection approchées parce qu'elles reposent sur des approximations. Nous envisageons que le mécanisme T.M.S. favorise le mode s_{op_z} parce qu'il doit être particulièrement sensible à la différence de structure électronique des deux ions. Il reste cependant qu'il produit un moment dipolaire lié à l'asymétrie de la liaison $Mn^{2+}-F^{-}-Mn^{2+}$. Formellement il peut donc exciter les deux types de modes s_{op_z} et s_{of} . Quant à la modulation de l'échange par les phonons (Halley), elle ne correspond à l'excitation d'un mode d'impureté s_{of} que dans la mesure où un même déplacement du F^{-} par exemple crée une même modification de l'échange pour les deux types de liaison $Mn^{2+}-F^{-}-Imp^{2+}$ (Appendice A).

Les règles de sélection conservent un caractère qualitatif et ne permettent pas de trancher définitivement en faveur de l'un ou de l'autre mécanisme.

Remarque sur l'apparente symétrie C_4^Z des interactions d'échange.

Si le mécanisme d'interaction spin-phonon ignore le rôle des F^{-} dans le cas de l'impureté, il rend équivalentes les paires Mn-Ni ou Mn-Co et leur donne une symétrie C_4^Z . Par ailleurs, nous décrivons l'échange par un hamiltonien de Heisenberg (ou d'Ising)

en utilisant la même constante d'échange entre l'impureté et ses z voisins. Cet hamiltonien d'échange a lui aussi la symétrie C_4^z et le groupe de symétrie adéquat est $D_{4h}(C_{4h})$.

On peut calculer les règles de sélection correspondantes : le groupe C_{4h} unitaire permet de classer les co-représentations de $D_{4h}(C_{4h})$ comme C_{2h} celles de $D_{2h}(C_{2h})$. Les résultats sont résumés dans le tableau IV ci-dessous.

Tableau IV

Règles de sélection pour l'absorption IR
dipolaire électrique - Symétrie C_{4h}

	Modes	Symétrie C_{4h}	Symétrie C_{2h}
Modes de couche	p^+	interdit	// z
	p^-	// z	// z
	p_z	$x + iy$	$\perp z$
	f	$x - iy$	$\perp z$
Modes de paire	$s_o p^+$	$x + iy$	$\perp z$
	$s_o p^-$	$x - iy$	$\perp z$
	$s_o p_z$	// z	// z
	$s_o f$	interdit	// z

La notation $x+iy$ correspond à une polarisation circulaire droite

La différence essentielle est l'inactivité du mode $|s_o f\rangle$ dans la symétrie C_{4h} .

N.B. - Ce résultat est conforme à l'analyse que nous avons donnée du mécanisme T.M.S. dans le cas des systèmes impurs.

4. Règles de sélection des modes localisés dans $\text{RbMnF}_3\text{:Ni}$ et $\text{KMnF}_3\text{:Ni}$.

La méthode se transpose de $\text{MnF}_2\text{:X}$ au cas des perovskites dopés : la symétrie au site de l'impureté permet le calcul des fonctions d'ondes d'Ising pour les modes localisés. De leurs représentations irréductibles on déduit les règles de sélection. Pour les perovskites toutes les paires de voisins sont équivalentes et la seule possibilité d'asymétrie de la paire de cations vient de la différence entre les structures électroniques de l'impureté et des ions Mn^{2+} . Malheureusement les études d'absorption IR par ces magnons se heurtent à l'absorption par les phonons dans le même domaine spectral. Aussi ne donnons-nous les résultats des règles de sélection que pour mémoire.

Les impuretés créent une anisotropie légère mais suffisante pour orienter les spins de RbMnF_3 dans la direction $\langle 001 \rangle$. Dans le cas d'impureté Co^{2+} , il suffit d'une concentration de 340 ppm. Il n'y a pas de mesure précise pour le cas de $\text{RbMnF}_3\text{:Ni}$. Aux concentrations utilisées (de l'ordre du %), il semble qu'il doive y avoir basculement des spins de $\langle 111 \rangle$ vers $\langle 001 \rangle$. Les spins s'orientent dans la direction $\langle 001 \rangle$ avec KMnF_3 . Dans ce cas, la symétrie magnétique est $D_{4h}(C_{4h})$ et nous classons les modes selon les représentations de C_{4h} (Tableau V). Pour des spins orientés dans la direction $\langle 111 \rangle$, nous aurions avec $\text{RbMnF}_3\text{:Ni}$ une symétrie $D_{3d}(C_{3i})$ qui satisfait aux mêmes critères que $D_{4h}(C_{4h})$ et $D_{2h}(C_{2h})$: les représentations de C_{3i} permettent de classer les modes.

<u>Mode</u>	<u>Raman</u> <u>symétrique</u>	<u>Raman anti-</u> <u>symétrique</u>	<u>Infra-rouge</u> <u>dipolaire</u> <u>électrique</u>	<u>Infra-rouge</u> <u>dipolaire</u> <u>magnétique</u>
s_o	zx, zy, xy	zx, zy, xy	I	$\vec{H} \perp x, y, z$
s_1	zx, zy, xy	zx, zy, xy	I	$\vec{H} \perp x, y, z$
$p_x + ip_y$	I	I	I	I
$p_x - ip_y$	I	I	$E \parallel x, y, z$	I
p_z	I	I	$E \perp x, y, z$	I
$d_{3z^2 - r^2}$	zx, zy, xy	zx, zy, xy	I	$\vec{H} \perp x, y, z$
$d_{x^2 - y^2}$	zx, zy, xy	zx, zy, xy	I	$\vec{H} \perp x, y, z$
$s_o s_1$	xx, yy, zz	zx, zy, xy	I	$\vec{H} \parallel x, y, z$
$s_o(p_x + ip_y)$	I	I	$E \perp x, y, z$	I
$s_o(p_x - ip_y)$	I	I	$E \perp x, y, z$	I
$s_o p_z$	I	I	$E \parallel x, y, z$	I
$s_o d_{3z^2 - r^2}$	xx, yy, zz	zx, zy, xy	I	$\vec{H} \parallel x, y, z$
$s_o d_{x^2 - y^2}$	xx, yy, zz, zx, zy, xy	I	I	I

Tableau V

Règles de sélection des modes d'impureté pour l'absorption infra-rouge et la diffusion Raman dans $RbMnF_3-Ni^{2+}$ et $KMnF_3-Ni^{2+}$;

Chapitre V

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

DISPOSITIFS DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

Les expériences de spectroscopie qui ont permis l'observation des magnons d'impureté relèvent de trois types :

a) Expériences de fluorescence : elles ont été faites par Dietz à Bell Laboratories, avec un spectromètre Jarrell-Ash à haute résolution ($f = 1,8 \text{ m}$, $R_{\text{théorique}} = 10^6$) [82].

b) Diffusion Raman : ces expériences ont été menées par Moch avec la collaboration de Dugautier et de Moyal, en utilisant une spectromètre double monochromateur Coderg et des cryostats appropriés à des études en fonction de la température, en présence d'un champ magnétique (jusqu'à 50 kG). Les détails du montage ont été décrits par Moyal [79].

c) Absorption infrarouge lointain : études faites par Parisot, d'abord à Paris au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences, puis à Bell Laboratories en 1969 et 1970.

Nous décrivons ici les montages d'absorption dans l'infrarouge lointain.

1. Montages d'absorption infrarouge - Caractéristiques générales.

Nous avons utilisé deux montages très différents :

- Un spectromètre infrarouge à réseau de conception classique, construit au Laboratoire de Physique des Solides et utilisable entre 700 cm^{-1} et 70 cm^{-1} avec une résolution $R = \sigma/\Delta\sigma$ permettant de séparer des raies distantes de $\Delta\sigma \sim 1 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons équipé ce spectromètre d'un cryostat destiné à des études en absorption ou en réflexion entre 300°K et $4,2^\circ\text{K}$.

- Un spectromètre interférométrique, avec lequel on ne mesure pas le spectre mais un interférogramme dont le spectre est la transformée de Fourier. Cet appareil, construit à Bell Laboratories par P.L. Richards, permet d'atteindre une résolution de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ dans le domaine spectral $400 \text{ cm}^{-1} - 4 \text{ cm}^{-1}$. Un cryostat équipé d'une bobine supraconductrice permet des études entre 300°K et $1,4^\circ\text{K}$ sous des champs magnétiques de 0 à 50 kG.

2. Spectromètre classique à réseau.

Les détails de construction ont été décrits par ailleurs [81, 83]. Nous rappellerons brièvement le principe de fonctionnement de l'appareil.

Le rayonnement infrarouge émis par une source à large bande (lampe à vapeur de mercure) puis filtré par réflexion et par transmission, est reçu sur un monochromateur à réseau. Le faisceau est ensuite polarisé avant de traverser l'échantillon (montage en transmission). Il est finalement reçu sur un détecteur pneumatique (cellule de Golay).

La source infrarouge est une lampe à vapeur de mercure, sous pression de quelques atmosphères, contenue dans une ampoule de quartz. Le rayonnement émis résulte de la combinaison de nombreux facteurs : émission du plasma par rayonnement de freinage, auto-absorption par le plasma, absorption et émission par l'enveloppe de quartz, chauffée. A des longueurs d'onde $\lambda \ll 100 \mu$, le rayonnement de l'arc est absorbé par la paroi : la lampe émet à peu près comme une source à 900°K . A des longueurs d'onde inférieures à $50\text{--}60 \mu$, on peut remplacer la lampe à vapeur de mercure par un global (carbure de silicium aggloméré et chauffé par le passage d'un courant électrique).

Le filtrage est assuré par des filtres en transmission : polyéthylène noir, d'épaisseur 300μ avec une charge de carbone,

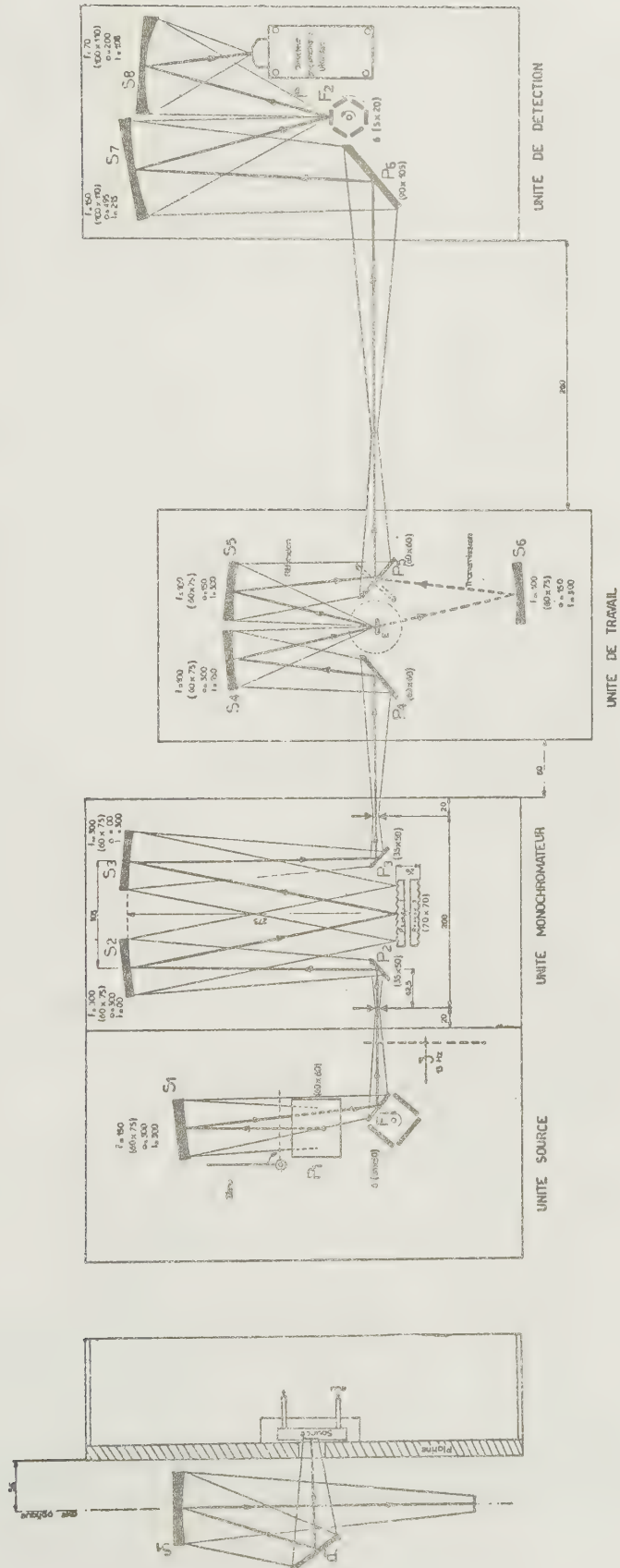


Fig. 25 - Schéma du spectromètre à réseau

qui élimine le visible et l'infrarouge jusque vers $10-15\mu$. Des filtres en réflexion utilisent les qualités réfléchissantes de cristaux ioniques comme NaCl , CaF_2 , BaF_2 , CsI , CsBr , KRS-5, etc. Ces cristaux ioniques présentent des régions de pouvoir réflecteur élevé ("rayons restants"), se situant approximativement aux longueurs d'onde comprises entre celles du phonon TO et du phonon LO pour un cristal à deux atomes par maille. A des longueurs d'onde plus petites, le pouvoir réflecteur est très faible (de l'ordre de 1%). Une combinaison convenable de deux de ces filtres permet de réduire le flux transmis à la longueur d'onde $\lambda/2$ d'un facteur $10^{-3}-10^{-4}$, tandis que la longueur d'onde étudiée λ est transmise à 75-95%. Si l'on tient compte de la variation de l'émission avec la longueur d'onde, λ^{-3} pour le corps noir, on constate que le flux de lumière parasite est maintenu à un taux inférieur à 1%.

Le monochromateur est un spectromètre à réseau de type Ebert-Fastie. L'optique d'entrée focalise le faisceau émis par la lampe à vapeur de mercure sur la fente d'entrée. Un miroir collimateur en donne un faisceau parallèle incident sur un réseau plan. Un miroir concentrique au premier recoit le faisceau diffracté de la longueur d'onde λ et en forme l'image sur la fente de sortie. Les réseaux utilisés sont des réseaux échelottes 64×64 mm avec un angle de miroitement de l'ordre de 26° et ayant 10 à 40 traits/mm. La distance focale est de 375 mm.

L'optique d'utilisation comporte un système de miroirs formant une image de la fente de sortie, sur l'échantillon. Un polariseur peut être interposé sur le faisceau : il s'agit soit d'un polariseur du type pile de glaces avec 16 feuilles de polyéthylène très fin (6 à 7μ) sous incidence brewsterienne soit d'un polariseur à grilles d'or déposées sur du mylar. Ces deux types de polariseur permettent un taux de polarisation $\frac{1}{2} [(I_{//}-I_{\perp})/(I_{//}+I_{\perp})]$ de 0,98-0,99 dans le domaine spectral étudié ($\lambda > 30 \mu$).

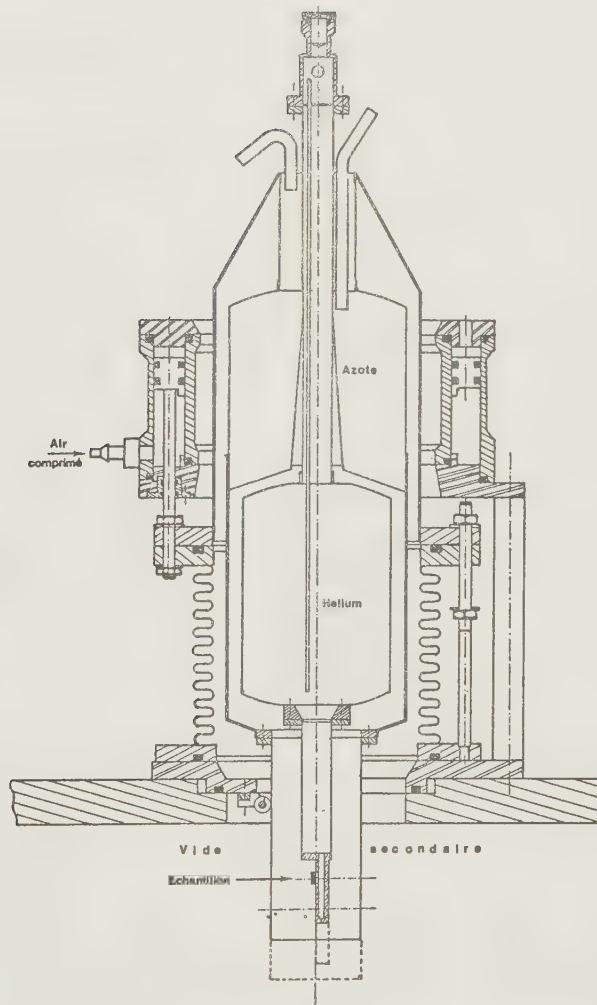


Fig. 26 - Cryostat à hélium utilisé avec le spectromètre à réseau

L'échantillon étudié est placé sur le doigt froid d'un cryostat à He liquide. Pour des mesures à température variable, un support d'échantillon différent avec une résistance chauffante (Allen-Bradley $\frac{1}{4}$ W) et un thermocouple cuivre-constantan, permet une régulation de la température entre 4,2°K et 300°K. Le dispositif de régulation est analogue à celui décrit par Moch [84]. La température est stabilisée à mieux de 0,5°K.

Le système permet de mesurer la transmission ou la réflexion de l'échantillon et de comparer celui-ci à une référence (un trou en transmission ou un miroir réfléchissant de référence).

La détection : le flux transmis ou réfléchi par l'échantillon est focalisé sur un détecteur pneumatique de Golay fabriqué par Eppley. Le flux à la sortie de la source est modulé par des pales métalliques ou de fluorure, à une fréquence de 10 Hz. La détection est synchrone.

La résolution de ce système permet de séparer des raies voisines de 1 cm^{-1} . Toutefois, dans nos mesures de transmission, les cristaux présentent un fond continu absorbant et il faut ouvrir les fentes du monochromateur pour obtenir un signal convenable. La résolution pratique de nos mesures avec ce spectromètre varie entre 2,5 et 4 cm^{-1} .

3 . Spectromètre interférométrique.

Le montage a été décrit par Richards [85,86]. Rappelons le principe de la méthode (voir par exemple la Thèse de J. Connes [87] ou l'article de G.A. Vanasse et H. Sakai [88]).

Principe - Le faisceau issu d'une lampe à vapeur de mercure arrive sur un interféromètre de Michelson qui le sépare en deux faisceaux parcourant des trajets optiques différents. Soit un faisceau incident monochromatique. Le faisceau recombinaison à la sortie de l'interféromètre a une amplitude

$$\tilde{a} = a \sin(\omega t - kx) + a \sin(\omega t - kx - k\delta) ,$$

$$\tilde{a} = 2a \cos \frac{1}{2} k\delta \sin(\omega t - kx - \frac{k\delta}{2}) ,$$

δ : différence de marche introduite par l'interféromètre.

Le flux moyen mesuré par un détecteur est :

$$I \propto \tilde{a}^2 = 4a^2 \cos^2(k\delta/2) ,$$

$$I \propto \cos^2(k\delta/2) .$$

L'interférogramme $I(\delta)$ d'une source monochromatique d'intensité S_0 a pour expression :

$$I(\delta) = S_0 (1 + \cos 2\pi\sigma\delta) ,$$

$\sigma = k/2\pi$, nombre d'onde.

Pour une source non-monochromatique :

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \int_0^{\infty} S(\sigma) (1 + \cos 2\pi\sigma\delta) d\sigma \\ &= \frac{1}{2} I(0) + \int_0^{\infty} S(\sigma) \cos(2\pi\sigma\delta) d\sigma . \end{aligned}$$

Les propriétés de réciprocité de la transformée de Fourier permettent d'exprimer le spectre de puissance $S(\sigma)$ en fonction de l'interférogramme $I(\delta)$:

$$S(\sigma) = 4 \int_0^{\infty} \left\{ I(\delta) - \frac{1}{2} I(0) \right\} \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta .$$

Autrement dit, l'interférogramme et le spectre se déduisent l'un de l'autre par une transformée de Fourier.

Notons que l'on peut incorporer à $S(\sigma)$ les variations de transmission d'un échantillon placé entre l'interféromètre et le détecteur.

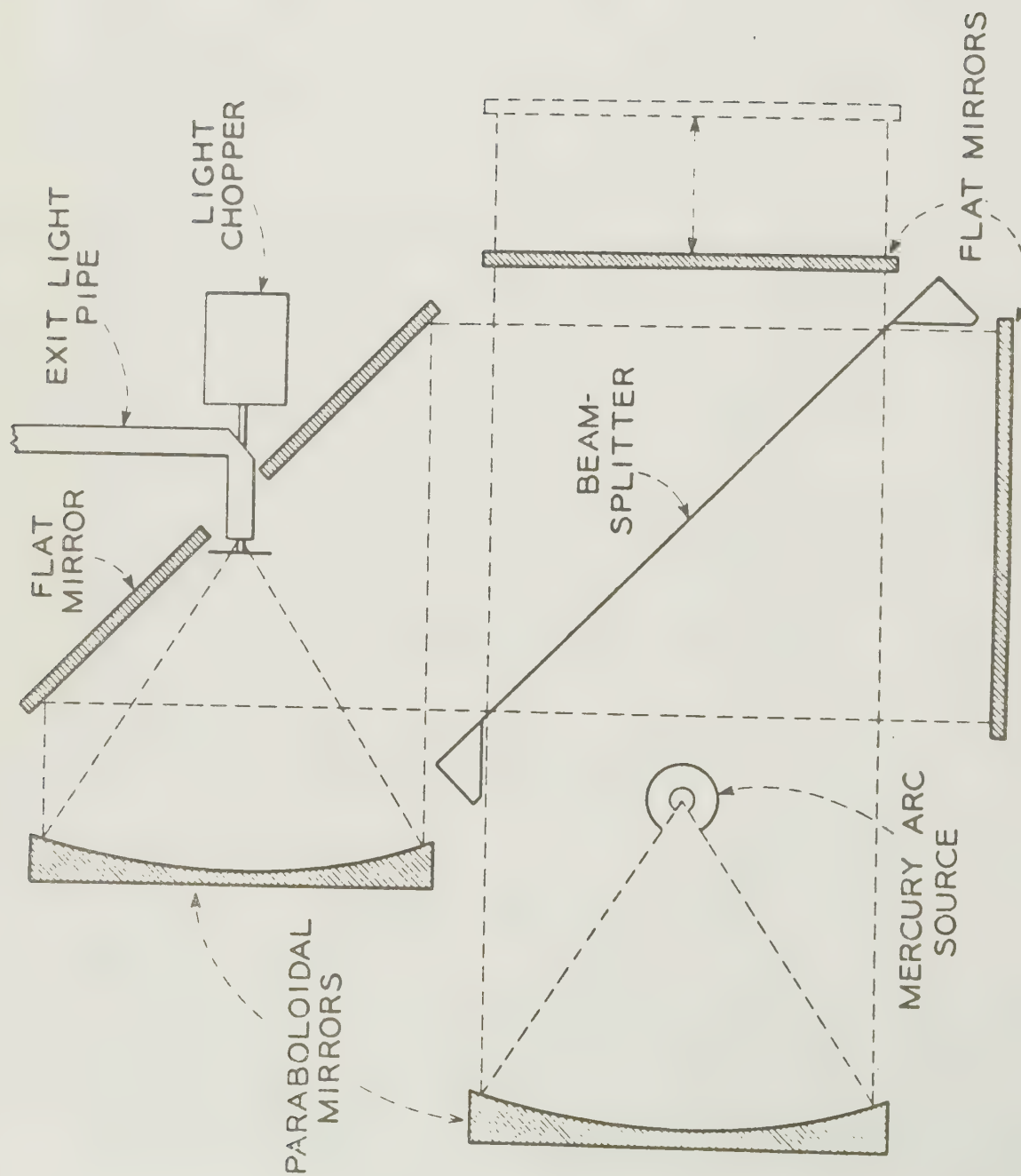


Fig. 27 - Interféromètre de Michelson pour infrarouge lointain,
d'après P.L. Richards [85]

Une analyse détaillée est compliquée : l'obtention du spectre à partir de l'interférogramme présente des difficultés mathématiques et physiques. L'interférogramme est mesuré pour un nombre discret de valeurs de la différence de marche δ , et la résolution est limitée par la valeur maximum de δ . De plus, les relations de réciprocité entre $S(\sigma)$, γ et $I(\delta)$ ne donnent le spectre rigoureusement que si δ varie entre 0 et ∞ .

On peut montrer que, pour une distribution spectrale limitée entre 0 et $\sigma_M \text{ cm}^{-1}$, et pour un interférogramme de différence de marche maximum X :

- Il y a $N = 2\sigma_M X$ points indépendants décrivant la distribution spectrale $S(\sigma)$ entre 0 et σ_M ,
- Que tous les autres points peuvent être déterminés par interpolation entre ces N points indépendants.

La limite de résolution est égale à $\delta\sigma_0 = 1/2X$. Elle ne dépend que de la différence de marche maximum entre les deux faisceaux de l'interféromètre. En général, les conditions expérimentales imposent la largeur de bande $\Delta\sigma = \sigma_M$. Le pas h de l'échantillonnage doit donc être choisi de façon telle que

$$h = \frac{X}{N} = \frac{1}{2\Delta\sigma} = \frac{1}{2\sigma_M} .$$

Le pas de l'échantillonnage ne dépend que de la largeur de bande. Ainsi, pour mesurer un spectre compris entre 0 et 100 cm^{-1} et pour atteindre une résolution $\delta\sigma_0 = 0,4 \text{ cm}^{-1}$, il faut un pas d'échantillonnage $h = 1/\sigma_M = 1/200 \text{ cm} = 50 \mu$ et une différence de marche $X = 1/2 \times 0,4 = 1,25 \text{ cm}$. Le nombre de points mesurés est $N = 2\sigma_M X = X/h = 2 \times 100 \times 1,25 = 250$.

Les avantages de cette méthode sont les suivants :

- Gain de temps : pour obtenir une résolution élevée, il n'est pas nécessaire de diminuer l'ouverture. Pour doubler la résolution, il faut doubler la différence de marche maximum et donc

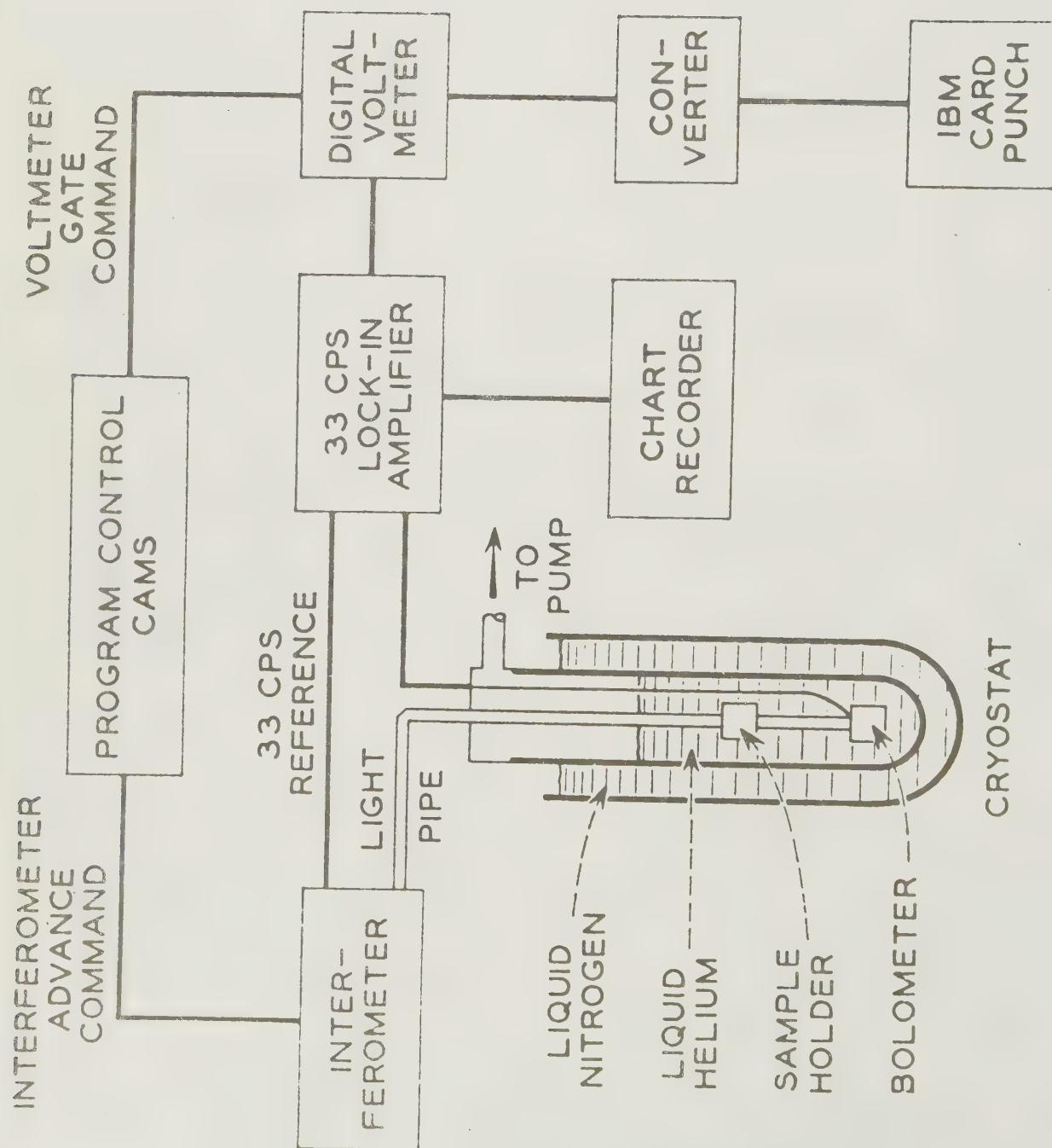


Fig. 28 - Schéma de fonctionnement du spectromètre interférométrique avec son cryostat. Mesures de transmission à basse température. d'après p. I. Pichon et al.

également le temps de mesure. Dans un spectromètre conventionnel à fentes, il faut réduire les fentes d'entrée et de sortie et diminuer le flux d'un facteur 4. Si on multiplie la résolution par N , le temps de mesure est multiplié par N avec un interféromètre, par N^2 avec un spectromètre conventionnel.

- Gain multiplex (Fellgett [89]) - La spectroscopie dans l'infrarouge lointain est limitée par le bruit des détecteurs et il est avantageux de ne pas employer une méthode séquentielle où l'on balaye successivement N éléments spectraux, chacun pendant le temps T , mais plutôt une méthode multiplex où tous les éléments spectraux sont observés simultanément pendant le temps NT . Le rapport signal / bruit est déterminé par le temps de mesure pour un élément spectral et est en fait proportionnel à $T^{1/2}$; il est amélioré d'un facteur $N^{1/2}$ pour une bande spectrale de N éléments. Par exemple, pour une bande comprise entre 0 et 100 cm^{-1} , avec une résolution de $0,25 \text{ cm}^{-1}$, on a $N = 400$, et le gain en signal/bruit est $N^{1/2} = 20$.

- La réalisation de l'appareillage est relativement aisée, il n'y a pas de problèmes de filtrage comme pour les spectromètres classiques.

Les difficultés de la méthode proviennent surtout du calcul du spectre à partir de l'interférogramme. Nous avons vu les effets des limitations physiques du processus de mesure (différence de marche limitée par exemple) sur la résolution et les conditions à réaliser pour l'échantillonnage. Si l'échantillonnage est périodique de pas h , les spectres calculés se répètent tous les $1/h$, mais il n'y aura pas recouvrement des spectres si nous observons la condition $h = 1/2\sigma_M$.

Les spectres peuvent être apodisés en multipliant l'interférogramme par une fonction $A(\delta)$, afin de diminuer les lobes latéraux de la fonction d'appareil et de réduire la discontinuité de

l'interférogramme à la différence de marche maximum X . On le pondère par une fonction lentement variable, qui s'annule pour X et dont l'effet est faible sur la largeur des raies. Différentes fonctions d'apodisation ont été étudiées en détail. Ainsi, une apodisation linéaire remplace la fonction d'appareil $\sin 2\pi\sigma X / 2\pi\sigma X$ par la fonction $(\sin \pi\sigma X / \pi\sigma X)^2$ dont les lobes sont plus faibles, mais le maximum central est élargi d'un facteur 1,5.

Nous suivons ici le raisonnement de Richards [85] pour estimer que l'apodisation ne joue pas d'effet appréciable sur nos spectres. L'apodisation n'a d'effet que si le spectre possède une structure difficilement résolue (raies étroites, bruit). Ce n'est pas le cas dans les spectres que nous avons étudiés. De toute façon, il est plus simple de mesurer le même spectre avec une précision accrue : les raies sont suffisamment larges pour que nous n'ayons pas besoin en général d'utiliser la résolution ultime de l'appareil. Nous n'utilisons donc pas de méthode d'apodisation dans le calcul du spectre.

Le calcul du spectre repose sur une connaissance exacte de la différence de marche nulle : celle-ci est repérée par tâtonnement jusqu'à obtention d'un interférogramme symétrique (nous avons supposé que l'interférogramme est une fonction paire du spectre). Ceci ne demande que peu de temps. L'interférogramme est alors enregistré à partir de la différence de marche 0, avec un pas d'échantillonnage prédéterminé.

Le calcul numérique utilise l'algorithme rapide de transformation de Fourier proposé par Cooley et Tuckey [90]. Les points de mesure sont enregistrés sur cartes perforées et les données fournies à un centre de calcul.

4 . Préparation et utilisation des échantillons.

Les échantillons monocristallins sont orientés par des méthodes optiques et de rayons X. MnF_2 est un cristal uniaxe dont on peut repérer l'axe c entre polariseurs croisés avec la croix noire partageant les lignes isochromatiques. MnF_2 présente aussi des clivages préférentiels le long de plans (1,1,0). L'orientation des différents axes est aussi faite avec précision, soit avec un goniomètre à rayons X, soit par une méthode photographique pour obtenir des diagrammes de Laue.

Les cristaux sont ensuite polis et montés sur cryostat. Nous avons utilisé deux cryostats, un pour chacun des montages spectroscopiques. Le premier, utilisé avec le spectromètre ^{à réseau} /, permet d'obtenir des températures entre 4,2°K et l'ambiante, grâce à un système de résistance chauffante et de thermocouple asservi cuivre-constantan. Le cristal peut être placé sur le faisceau et en être retiré par un déplacement vertical du cryostat. L'autre cryostat, utilisé sur l'interféromètre de Michelson, accommode à la fois l'échantillon et le détecteur (bolomètre au germanium dopé à l'indium). Le détecteur est en contact avec un réservoir d'hélium pompé à 1,4°K. Le cristal est placé dans un guide de lumière en laiton poli. On peut faire varier sa température entre 4,2°K et 300°K grâce à un système utilisant une diode thermométrique à GaAs. Un bobinage supraconducteur entourant le guide de lumière permet de soumettre le cristal à des champs compris entre 0 et 50 kG ou 0 et 35 kG (selon la bobine utilisée).

Deuxième Partie

Modes d'impureté de l'ion Ni^{2+} dans les fluorures manganeux

Chapitre VI

IDENTIFICATION DES MODES D'IMPURETE DE L'ION Ni^{2+}
DANS LES FLUORURES MANGANEUX

1. Résumé des observations et de leur interprétation.

Nous avons étudié les systèmes



La proportion x d'atomes Ni substitués aux atomes Mn est faible, et varie entre quelques p.p.m. pour l'étude de la fluorescence et quelques % (diffusion Raman et absorption infrarouge). L'ion Ni^{2+} en substitution peut être assimilé à une impureté de spin qui ne crée qu'une modification locale du spin et des constantes d'échange : l'étude des niveaux électroniques du Ni^{2+} en champ cristallin et en présence d'un champ moléculaire justifie ce point de vue.

La fluorescence permet d'observer la décomposition de l'état fondamental $^3\text{A}_2$ du Ni^{2+} sous l'effet de l'échange, en excitant des modes dont les déviations de spin ($\Delta S^z = 1$ ou 2) sont localisées sur l'ion Ni^{2+} (modes s_0 et s_0^2) [6,7,8]. Les spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman révèlent l'existence de plusieurs modes de paire de magnons [91,92,93,94] dont les déviations de spin sont localisées sur l'ion Ni^{2+} et sur ses proches voisins Mn^{2+} ($\Delta S^z = 0$). Les influences de la température et de champs magnétiques extérieurs confirment les identifications des raies observées.

Ces résultats s'interprètent qualitativement par un modèle d'Ising qui prédit les modes observés et leurs énergies avec une

précision de l'ordre de 5%. Il faut tenir compte de la partie transverse de l'échange dans l'hamiltonien de Heisenberg pour obtenir avec précision les énergies des divers modes : nous utilisons une méthode de perturbation au deuxième ordre. Le fort couplage d'échange entre le Ni^{2+} et les Mn^{2+} justifie cette approche parce que les modes observés sont bien localisés sur l'impureté Ni^{2+} . Le calcul tient compte de l'échange entre le Ni^{2+} et ses premiers et deuxièmes voisins Mn^{2+} . Les énergies mesurées sont en excellent accord avec les prédictions. Enfin, l'échange entre le Ni^{2+} et ses plus proches voisins "ferromagnétiques" est important.

Nous pouvons comparer la méthode de perturbation avec une théorie d'ondes de spin élaborée par Thorpe [95,96] qui utilise des techniques de fonction de Green : les deux méthodes donnent des résultats en bon accord. La méthode de perturbation, dont la convergence peut présenter des difficultés, permet de traiter l'échange entre l'impureté et la matrice avec plus de précision, et s'applique à des systèmes plus compliqués comme l'impureté Co^{2+} .

Signalons que Oseroff et Pershan [97,98] ont également mesuré la diffusion Raman des magnons localisés sur le Ni^{2+} dans MnF_2 , RbMnF_3 et KMnF_3 : leurs résultats sur les modes de paire sont en accord avec les nôtres.

2. L'ion Ni^{2+} en champ cristallin octaédral.

Le Ni^{2+} a la configuration $3d^8$ avec deux trous sur la couche e : e^2 . L'état fondamental de l'ion libre est le niveau 3F , puis on trouve les niveaux 1D et 3P vers 11000 cm^{-1} , 1G vers 22000 cm^{-1} , etc. Un champ cubique lève la dégénérescence du niveau 3F ($L = 3$, $S = 1$) : l'état fondamental est le singulet $^3A_2(^3F)$, le premier niveau excité est $^3T_2(^3F)$ vers 6000 cm^{-1} pour l'ion Ni^{2+} dans MnF_2 , KMnF_3 ou RbMnF_3 . 3A_2 est un singulet orbital, triplet de spin ($S = 1$) [10,11].

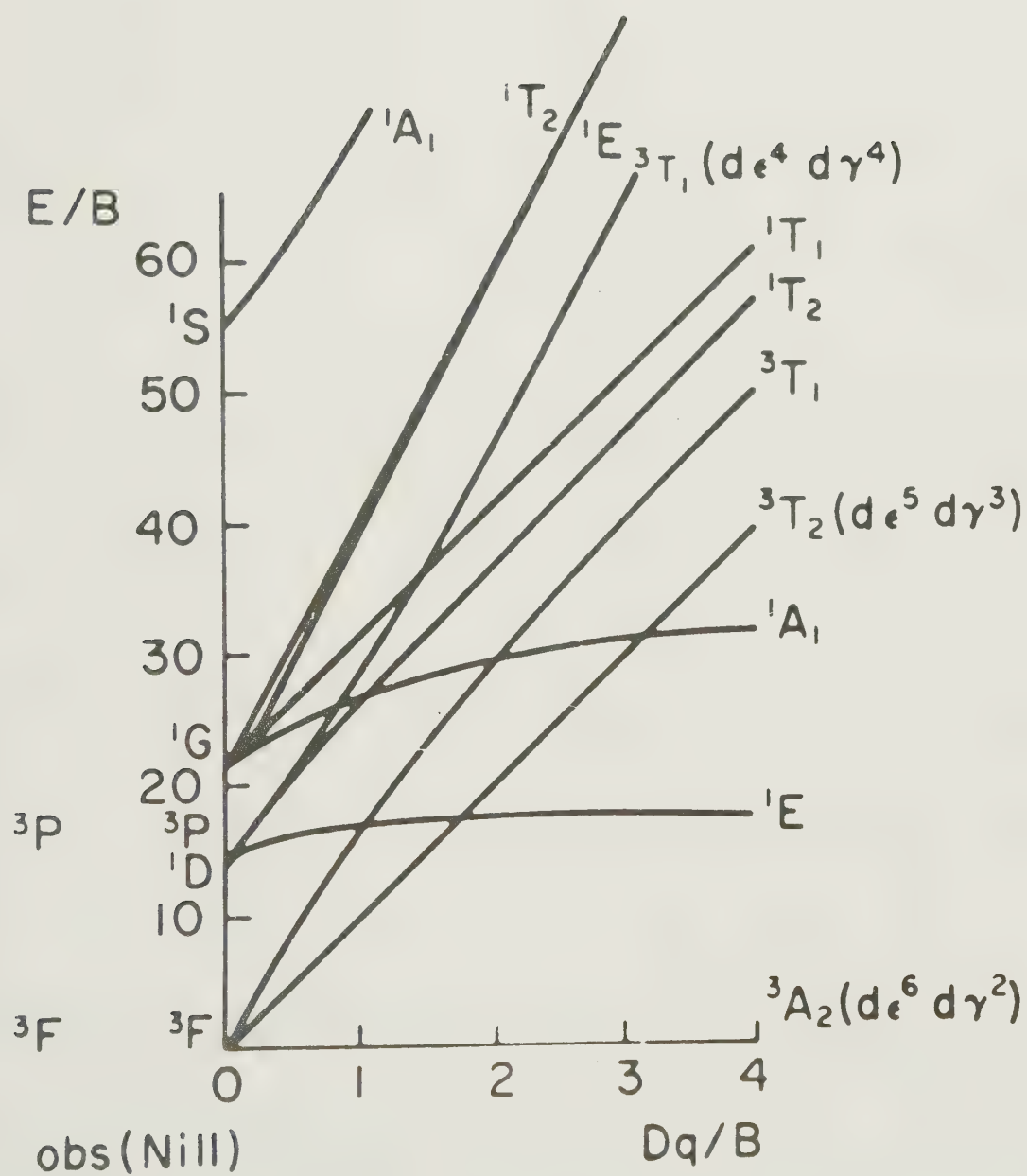


Fig. 29 - Etats propres de la configuration $3d^8$ dans un champ cristallin cubique, d'après Tanabe et Sugano [10]

Les termes de symétrie orthorhombique du champ cristallin et l'action du couplage spin-orbite lèvent légèrement la dégénérescence de spin de l'état fondamental. Dans la mesure où ce dernier est nettement séparé des niveaux excités, et où les éléments de matrice non diagonaux le reliant avec les autres termes sont négligeables, on peut représenter cet effet par un hamiltonien de spin, agissant sur un spin $S = 1$. L'ion Ni^{2+} en substitution dans MnF_2 occupe un site de symétrie D_{2h} . L'invariance du système par renversement du temps ou par les opérations de symétrie du cristal impose un hamiltonien du type

$$\mathcal{H}_S = D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2) .$$

Les paramètres D et E ont été mesurés dans $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ par spectroscopie optique [7] et dans $\text{ZnF}_2:\text{Ni}^{2+}$ par résonance paramagnétique [99] :

$$\begin{array}{lll} \text{ZnF}_2:\text{Ni}^{2+} & D = 4,19 \text{ cm}^{-1} & |E| = 2,68 \text{ cm}^{-1} , \\ \text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+} & D = 4,27 \text{ cm}^{-1} & |E| = 2,33 \text{ cm}^{-1} . \end{array}$$

On trouve les états propres de $\mathcal{H}_S$ et leurs énergies sans difficulté dans une base $|S, M_S\rangle = |M_S\rangle$, ($S = 1$ et $M_S = 0, \pm 1$).

$$\begin{array}{ll} |a\rangle = 2^{-1/2} \{ | +1\rangle + | -1\rangle \} & \varepsilon_a = D + E , \\ |b\rangle = |0\rangle & \varepsilon_b = 0 , \\ |c\rangle = 2^{-1/2} \{ | +1\rangle - | -1\rangle \} & \varepsilon_c = D - E . \end{array}$$

En l'absence d'autres termes dans l'hamiltonien, on a un mélange des fonctions d'onde $| +1\rangle$ et $| -1\rangle$.

Dans les fluorures perovskites l'environnement de l'ion Ni^{2+} reste pratiquement cubique et les effets d'anisotropie du champ cristallin sont négligeables.

L'ion Ni^{2+} dans MnF_2 : effets de champ moléculaire.

Introduisons le Ni^{2+} dans une matrice antiferromagnétique comme MnF_2 . L'hamiltonien de spin $\mathcal{H}_S$ conserve la même forme $\mathcal{H}_S = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$, mais la modification des paramètres cristallins se répercute sur les constantes D et E. En extrapolant linéairement en fonction du paramètre c/a , on obtient [6] :

$$D \simeq 4,05 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad |E| \simeq 3,3 \text{ cm}^{-1} \quad .$$

La valeur de D est probablement correcte, car il varie peu d'un cristal à l'autre. Une erreur beaucoup plus importante sur E reste possible, mais le terme orthorhombique joue un rôle négligeable en présence d'échange.

Dans la phase antiferromagnétique de MnF_2 on s'attend à un couplage d'échange entre le spin du Ni^{2+} substitué et ceux des ions Mn^{2+} voisins : ceci se traduit par un hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathcal{H}_{\text{Ni-Mn}} = - \sum_{\delta} 2 J'_{\delta} \vec{S}_{\text{Ni}} \cdot \vec{S}_{\delta} \quad ,$$

δ voisins Mn^{2+} du Ni^{2+} .

On admet dans le schéma de champ moléculaire que le Ni^{2+} n'est sensible qu'à la valeur moyenne $\langle S_z \rangle \sim S = 5/2$ du spin de ses z voisins. Il est soumis à un champ moléculaire $\hat{H}_E$ tel que $g\beta H_E = -2zJ'S$. L'hamiltonien de spin s'écrit alors : $\mathcal{H}_S = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + AS_z$ avec $A = g\beta H_E$. Calculons un ordre de grandeur : $S_{\text{Mn}} = 5/2$, $z = 8$. Admettons que $J'_{\text{Ni-Mn}} \sim J_{\text{Mn-Mn}} = 1,2 \text{ cm}^{-1}$ (en fait, J' est beaucoup plus élevé). Il vient $A \sim 50 \text{ cm}^{-1}$.

$A \gg D, E$. On obtient pour les états propres et les énergies de $\mathcal{H}_S$:

$$|a\rangle = \alpha|+1\rangle + \beta|-1\rangle \sim |+1\rangle \quad , \quad E_a = D + (A^2 + E^2)^{1/2} \sim A + D \quad ,$$

$$|b\rangle = |0\rangle \quad , \quad E_b = 0 \quad ,$$

$$|c\rangle = -\beta|+1\rangle + \alpha|-1\rangle \sim |-1\rangle \quad , \quad E_c = D - (A^2 + E^2)^{1/2} \sim -A + D \quad ,$$

avec $\alpha \sim 1$, $\beta \sim E/2A$ pourvu que $A \gg D, E$ et $E^2/2D$.

Ainsi nous pouvons négliger le terme $E(S_x^2 - S_y^2)$ même si E et D sont du même ordre de grandeur. Nous omettons des corrections de l'ordre de $E^2/2A$ soit $0,04 \text{ cm}^{-1}$ avec la valeur exacte de A (120 cm^{-1}).

3. Observations de modes localisés sur le Ni^{2+} .

Trois techniques spectroscopiques ont permis l'étude des magnons d'impureté : la fluorescence, la diffusion Raman et l'absorption infrarouge. Ces trois méthodes révèlent des modes différents. Seul l'ensemble des résultats permet une interprétation claire des modes observés. Les expériences de fluorescence ont été conduites par Dietz, la diffusion Raman par Moch, l'absorption infrarouge par Parisot.

4. Résultats obtenus en fluorescence et en diffusion Raman.

a) Les expériences de fluorescence ont permis à Dietz de faire la première observation de modes localisés.

La fluorescence de l'ion Ni^{2+} dans MnF_2 , RbMnF_3 et KMnF_3 présente d'une part une structure de raies sans phonon (transitions ${}^3T_2({}^4F) \rightarrow {}^3A_2({}^4F)$), et d'autre part une large bande latérale vibronique [6,7,8]. Les spectres ressemblent à ceux du Ni^{2+} dans MgF_2 , ZnF_2 ou KMgF_3 [100,101] (Fig. 30 et 31).

Les interactions d'échange dans la phase antiferromagnétique modifient l'émission en compliquant la structure. Dans chacun des trois fluorures de Mn^{2+} , le spectre à $4,2^\circ\text{K}$ présente trois raies étroites et assez intenses vers 6000 cm^{-1} . Notons les provisoirement 1, 2 et 3 avec $E_1 > E_2 > E_3$: les intervalles entre raies $E_1 - E_2$ et $E_2 - E_3$ sont sensiblement égaux : 120 cm^{-1} dans MnF_2 , 250 cm^{-1} environ dans les perovskites. La séparation présente une légère asymétrie et les raies de plus haute énergie sont plus rapprochées ($E_1 - E_2 < E_2 - E_3$ avec une différence entre écarts de l'ordre de 10 cm^{-1}) (Tableau VI). Vers 20°K , il apparaît en outre

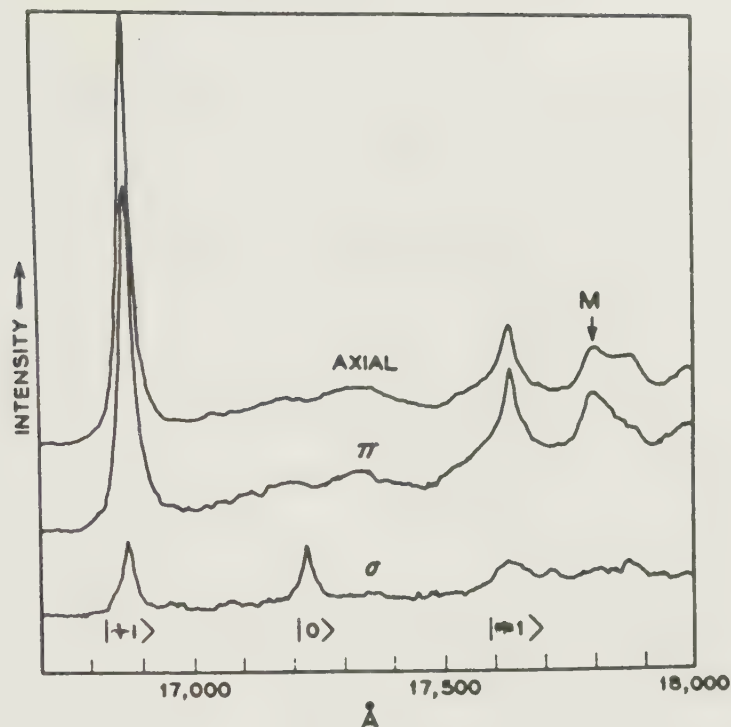


Fig. 30 - Emission polarisée du Ni^{2+} (0,2%) dans MnF_2 à $1,5^\circ\text{K}$, d'après Dietz et al. [6].

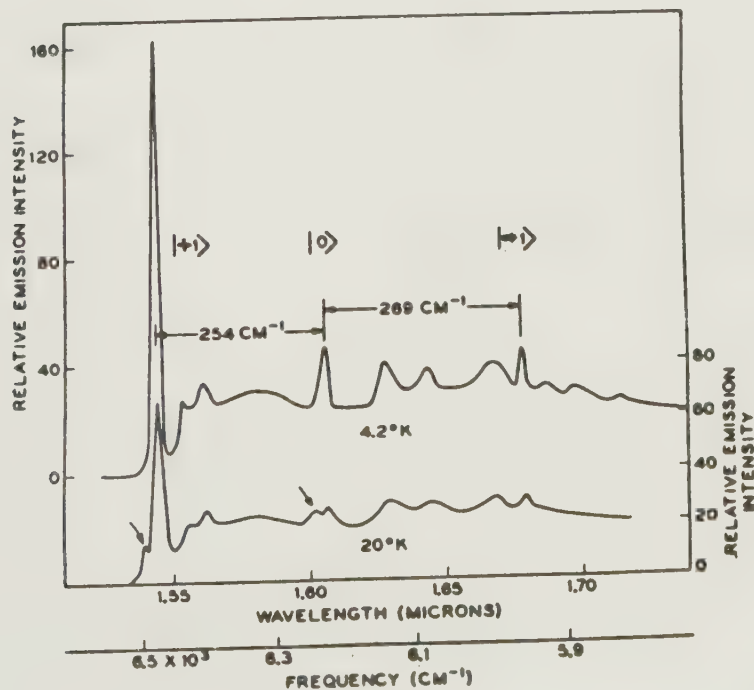


Fig. 31 - Spectre d'émission du Ni^{2+} (0,01%) dans KMnF_3 à $4,2^\circ\text{K}$ et à 20°K , d'après Dietz et al. [6].

dans les perovskites deux raies supplémentaires, 4 et 5, voisines de 1 et 2 et déplacées de celles-ci vers les hautes énergies d'environ 15 cm^{-1} : cette différence coïncide avec la mesure de la séparation du doublet excité 3T_2 à $1,6^\circ\text{K}$.

Les positions des raies varient peu avec la température jusque vers 20°K . L'intensité des transitions 1, 2, 3, diminue rapidement vers $15-20^\circ\text{K}$, alors que la largeur de raie augmente. On ne peut plus guère distinguer les raies étroites du reste du spectre au-delà de 20°K .

Les spectres polarisés mesurés dans $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ montrent que presque tout le spectre émis a un caractère dipolaire magnétique.

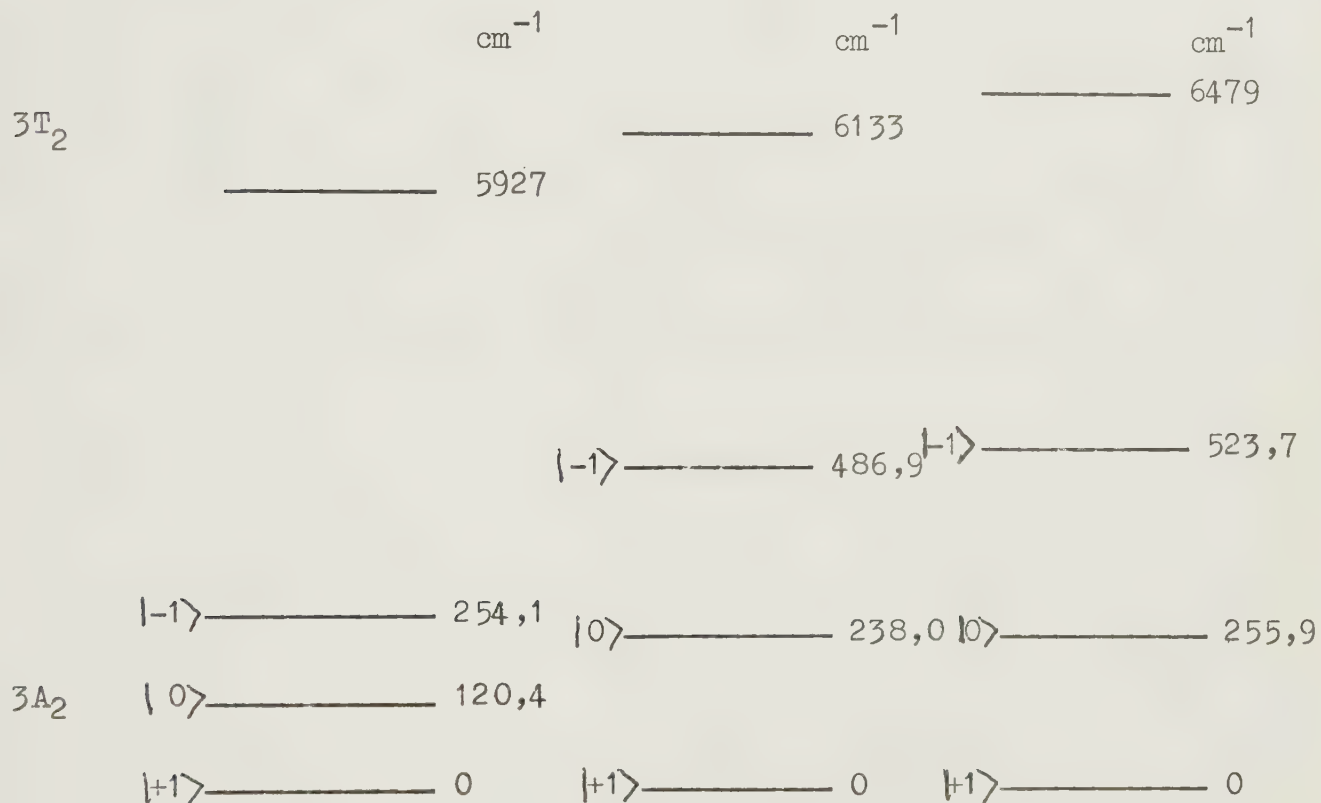
Enfin, on note que les niveaux excités 4T_1 des Mn^{2+} (vers 18000 cm^{-1}) transfèrent leur excitation au niveau 3T_2 du Ni^{2+} (vers 6000 cm^{-1}) avec une efficacité remarquable : il suffit de quelques 10 p.p.m. de Ni^{2+} pour en observer la fluorescence.

Johnson et Dietz déduisent de leurs observations que les raies 1 et 2 correspondent à des transitions sans phonon et sans magnon : un couplage vibronique ne permet pas d'expliquer le rapport des intensités de ces raies et celui des raies 4 et 5. Il faut donc lever la dégénérescence de spin du niveau 3A_2 . Le champ cristallin ne peut pas suffire à cela : la symétrie est cubique dans les perovskites et presque cubique dans MnF_2 . Les interactions d'échange demeurent la seule explication possible.

L'échange doit lever complètement la dégénérescence de spin ($2S+1 = 3$ pour le Ni^{2+}) et il faut interpréter les trois raies de basse température comme correspondant aux sous-niveaux $S_z = 1, 0$ et -1 . La raie d'énergie la plus grande (raie 1) correspond à une transition à l'état fondamental pour lequel nous pouvons choisir - arbitrairement - $S_z = +1$.

Tableau VI

Diagramme des niveaux de l'ion Ni^{2+} dans les fluorures de Mn^{2+} .
 Les composantes de l'état fondamental sont repérées par S_z
 composante de spin le long de la direction d'aimantation des
 sous-réseaux.



Influence d'un champ magnétique extérieur.

Nous avons complété ces résultats par des mesures de fluorescence sous champ magnétique de $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ [93]. Pour lever la dégénérescence associée à des ions Ni^{2+} situés sur des sous-réseaux différents, on peut appliquer une tension uniaxiale dans la direction (110) [102], qui permet de repérer les raies de fluorescence associées aux ions Ni^{2+} d'un même sous-réseau. Leurs déplacements sous l'effet d'un champ magnétique permettent de mesurer les différences des facteurs de Landé dans l'état initial ($^3\text{T}_2$) et dans l'état final (sous-niveaux $S_z = 1, 0, -1$ de $^3\text{A}_2$) (Fig.32).

En appelant g' la contribution de l'état initial et $g_G, g_{\text{SO}}, g_{\text{SO}2}$ les facteurs de Landé des sous-niveaux $S_z = 1, 0, -1$, nous obtenons :

$$g' + g_{\text{SO}2} = 4,35 \pm 0,04 \quad ,$$

$$g' + g_{\text{SO}} = 2,02 \pm 0,04 \quad ,$$

$$g' + g_G = -0,32 \pm 0,04 \quad .$$

D'où nous déduisons :

$$g_{\text{SO}2} - g_{\text{SO}} = 2,33 \quad , \quad g_{\text{SO}} - g_G = 2,34 \quad .$$

Ces valeurs proches du facteur de Landé $g_{\text{Ni}} = 2,33$ de l'ion Ni^{2+} dans une matrice isomorphe non magnétique comme ZnF_2 [49], suggèrent que $g_{\text{SO}} \simeq 0$ et $g' \approx 2,02$.

Ces résultats correspondent au modèle de champ moléculaire pour lequel les deux transitions associées à 1 ou 2 déviations de spin localisées sur le Ni^{2+} ont des facteurs de Landé $g = g_{\text{Ni}}$ et $g = 2 g_{\text{Ni}}$.

Remarque - En négligeant les termes d'échange transverse, nous ignorons que les modes de déviation de spin sur le Ni^{2+} ont tendance à se propager dans le cristal. Ces modes ont des énergies bien plus élevées que la limite supérieure des magnons du cristal pur.

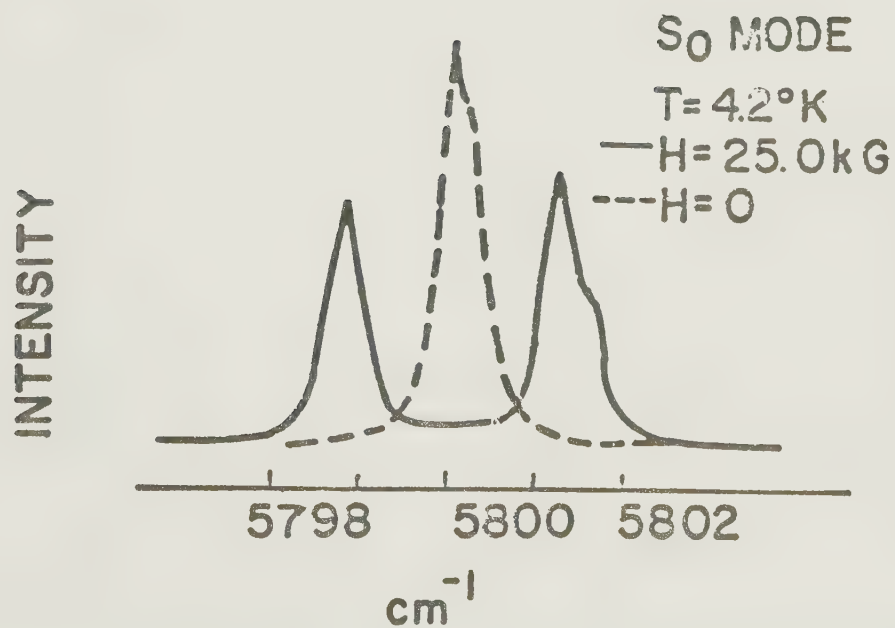
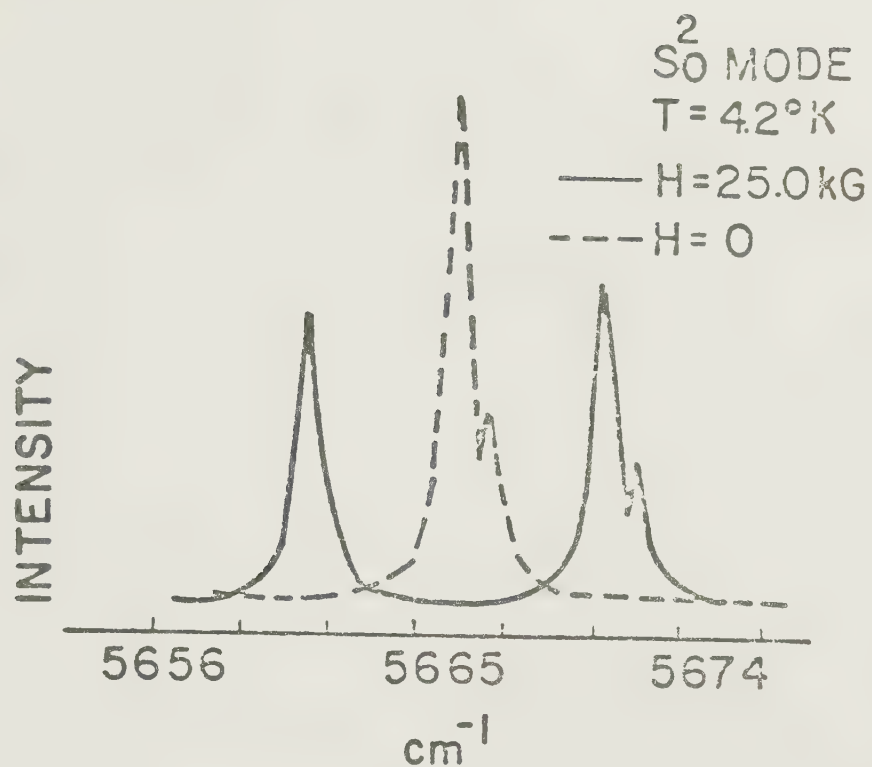


Fig. 32 - Effet d'un champ magnétique sur le spectre d'émission de $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$. Une tension uniaxiale est appliquée dans la direction $\langle 110 \rangle$ pour lever la dégénérescence des sous-réseaux.

On peut estimer l'échange $J_{\text{Ni-Mn}}$ à partir de la fréquence du mode s_0 par exemple (cf. chapitre II) : $E_{s_0} = 2JzS_{\text{Mn}}$ soit 40 J pour $z = 8$ et 30 J pour $z = 6$.

	MnF_2	RbMnF_3	KMnF_3
$E_{\text{max}}^{\text{mag}}$	54,4 cm^{-1}	72 cm^{-1}	76 cm^{-1}
E_{s_0}	120,4 cm^{-1}	238 cm^{-1}	255,9 cm^{-1}
$J_{\text{Ni-Mn}}$	3 cm^{-1}	8 cm^{-1}	8,5 cm^{-1}

L'écart important entre E_{s_0} et $E_{\text{max}}^{\text{mag}}$ va contribuer à localiser les excitations sur l'impureté Ni^{2+} .

b) Les expériences de diffusion Raman ont été faites par Moch avec la collaboration de Dugautier.

$\alpha)$ $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ présente à basse température deux raies de diffusion vers 170 cm^{-1} , outre les spectres caractéristiques des phonons et des magnons du cristal pur. Les intensités intégrées vers 2°K sont 5-6 fois plus faibles que le spectre de diffusion intrinsèque. La raie α_{xy} est à $164,5 \text{ cm}^{-1} \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ avec une largeur à mi-hauteur de $6,5 \text{ cm}^{-1}$, et la raie α_{zx} est à $167,0 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ avec une largeur à mi-hauteur de $7,1 \text{ cm}^{-1}$. On peut étudier l'évolution du spectre entre 2°K et 60°K : 1) les énergies diminuent mais moins rapidement que l'aimantation des sous-réseaux, 2) l'intensité intégrée diminue et les raies disparaissent vers le point de Néel ($T_N = 68,3^\circ\text{K}$), 3) la raie s'élargit très rapidement pour $T > 20^\circ\text{K}$. Aucun effet n'apparaît vers 120 cm^{-1} (mode s_0) ou vers 50 cm^{-1} (modes de couche) (Fig. 33,34,35,36).

$\beta)$ $\text{RbMnF}_3:\text{Ni}$ et $\text{KMnF}_3:\text{Ni}$ présentent chacun une raie de diffusion supplémentaire, le premier vers 295 cm^{-1} , le second vers 315 cm^{-1} , qui évoluent avec la température comme les raies de $\text{MnF}_2:\text{Ni}$. Ces raies se déplacent en fonction de la concentration des impuretés. La raie de diffusion intrinsèque à deux magnons dans RbMnF_3

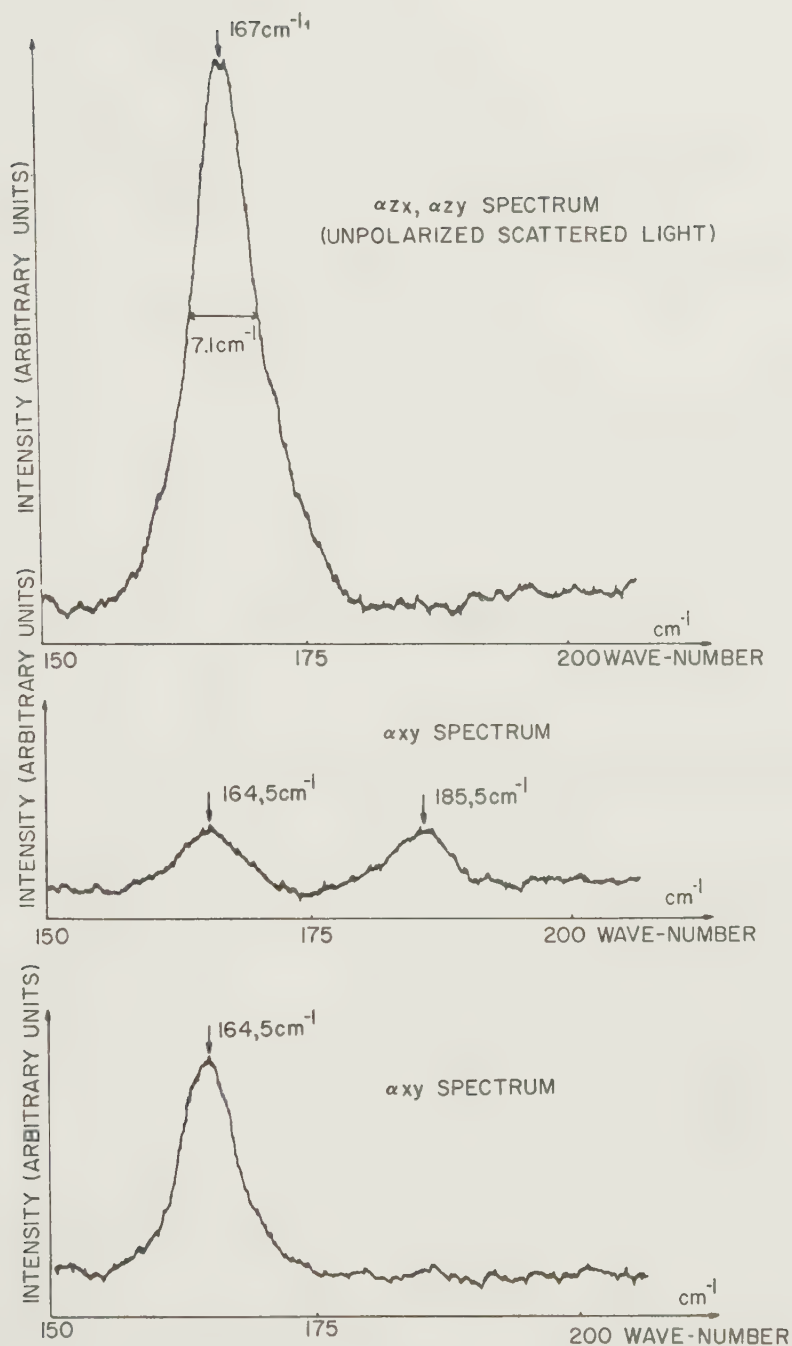


Fig. 33 - Spectre de diffusion Raman dans $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$ (1%) à 8°K entre 150 et 200 cm^{-1} pour différentes polarisations. L'intensité relative entre les différents spectres n'est qu'approchée. Les raies au voisinage de 165 cm^{-1} sont observées seulement en-dessous de T_N (67,3°) dans des cristaux contenant du Ni^{2+} .

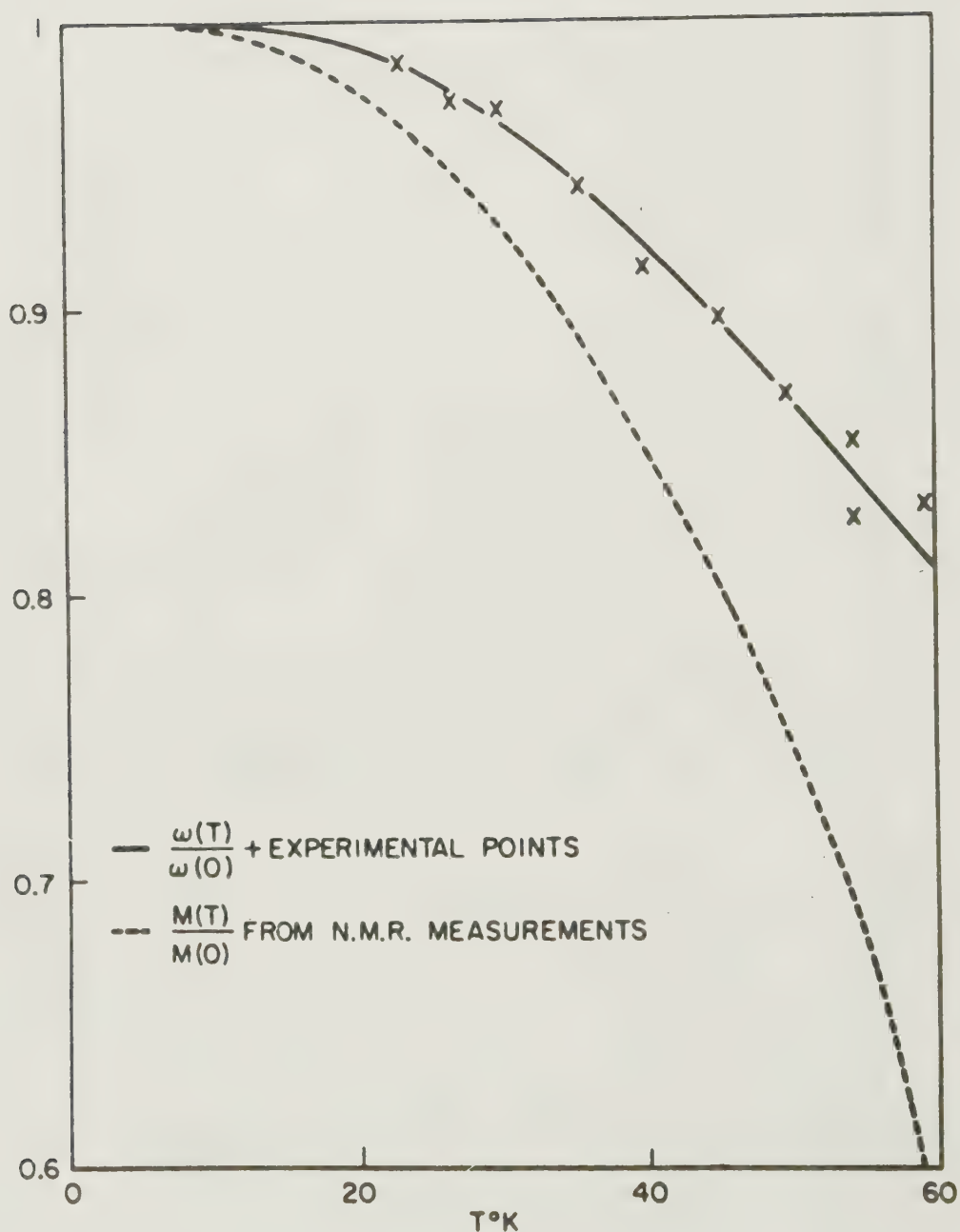


Fig. 34 - Influence de la température sur la position du pic de diffusion, en polarisation α_{zx} (pic de référence pris à 2°K) - La courbe pointillée indique l'influence de la température sur l'aimantation, mesurée en R.M.N. (Réf. [119]).

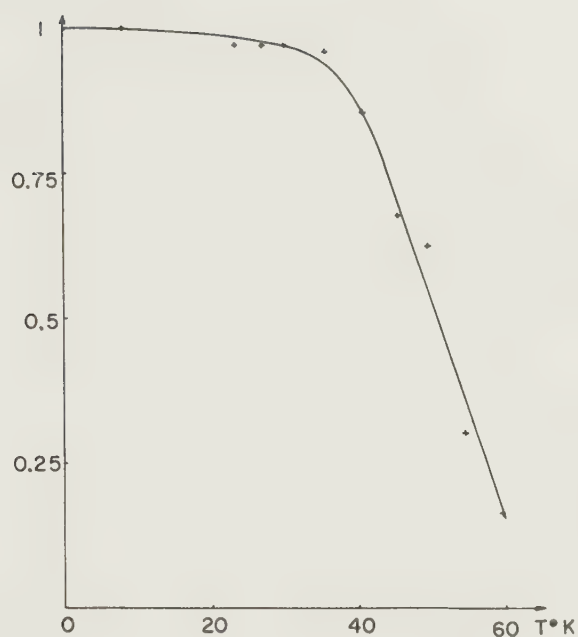


Fig. 35 - Influence de la température sur l'intensité intégrée de diffusion Raman - Polarisation d_{zx} .

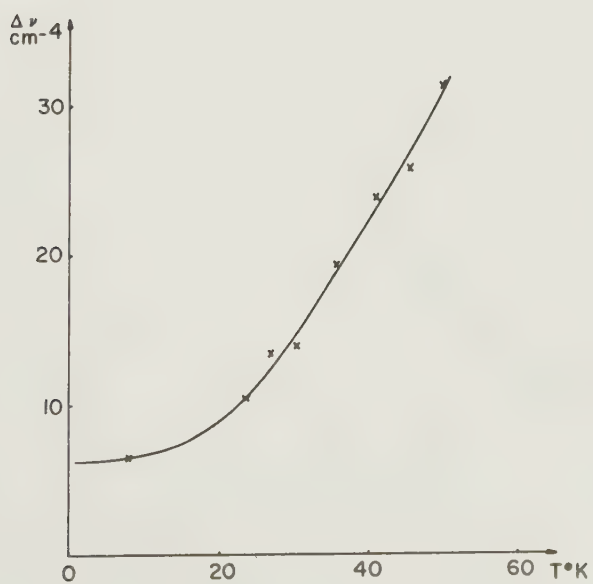


Fig. 36 - Influence de la température sur la largeur à mi-hauteur de la raie de diffusion α_{zx} .

vers 134 cm^{-1} est elle aussi sensible aux effets de concentration alors qu'avec $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ l'effet est négligeable.

Tous ces spectres révèlent des raies d'énergie voisine de la somme de celles des modes observés en fluorescence et de celles des magnons de bord de zone dans le cristal pur.

a) Les fluorures manganéux présentent dans l'infrarouge lointain des bandes d'absorption qui correspondent à l'excitation de phonons TO au centre de la zone de Brillouin. Cet effet classique produit des coefficients d'absorption très élevés de l'ordre de 10^3 - 10^5 cm^{-2} et des absorptions intégrées $\int \alpha(\nu) d\nu \sim 10^5$ - 10^6 cm^{-2} pour les bandes observées. Ce phénomène très important correspond à une absorption dipolaire électrique permise. L'absorption à deux magnons dans MnF_2 est aussi dipolaire électrique, mais elle résulte d'une perturbation au deuxième ordre. Les coefficients d'absorption maximum sont d'environ 25 cm^{-1} et l'absorption intégrée est de 100 cm^{-2} : l'effet est 10^2 - 10^4 fois plus faible que pour les phonons. L'étude de phénomènes d'impureté correspond à une réduction supplémentaire par la diminution du nombre de paires d'ions utiles. Nous pouvons espérer un effet d'environ : $\alpha_{\text{max}} \sim 1 - 10 \text{ cm}^{-1}$ et $\int \alpha(\nu) d\nu \sim 1 - 30 \text{ cm}^{-2}$. Ces ordres de grandeur permettent d'envisager une étude près de la limite des possibilités techniques. Celle-ci ne peut se faire que dans des créneaux de transmission où l'absorption par les phonons reste pratiquement nulle.

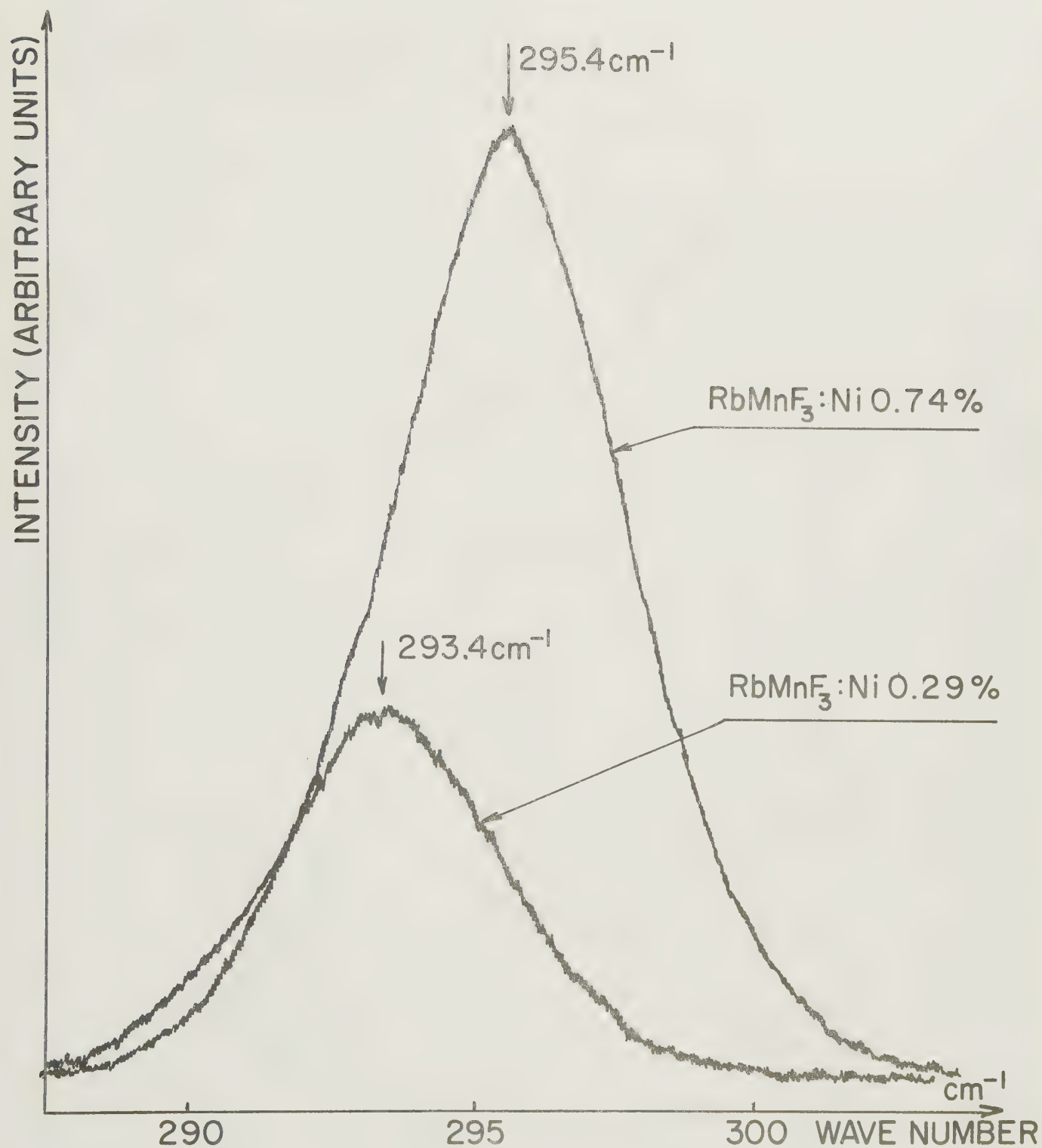


Fig. 37 - Diffusion Raman par les modes d'impureté s_0d dans $\text{RbMnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ à 1,5°K - Effets de concentration - Les intensités relatives ont-été normalisées en supposant que la hauteur du pic du continuum de magnon n'est pas modifiée par la concentration en Ni^{2+} .

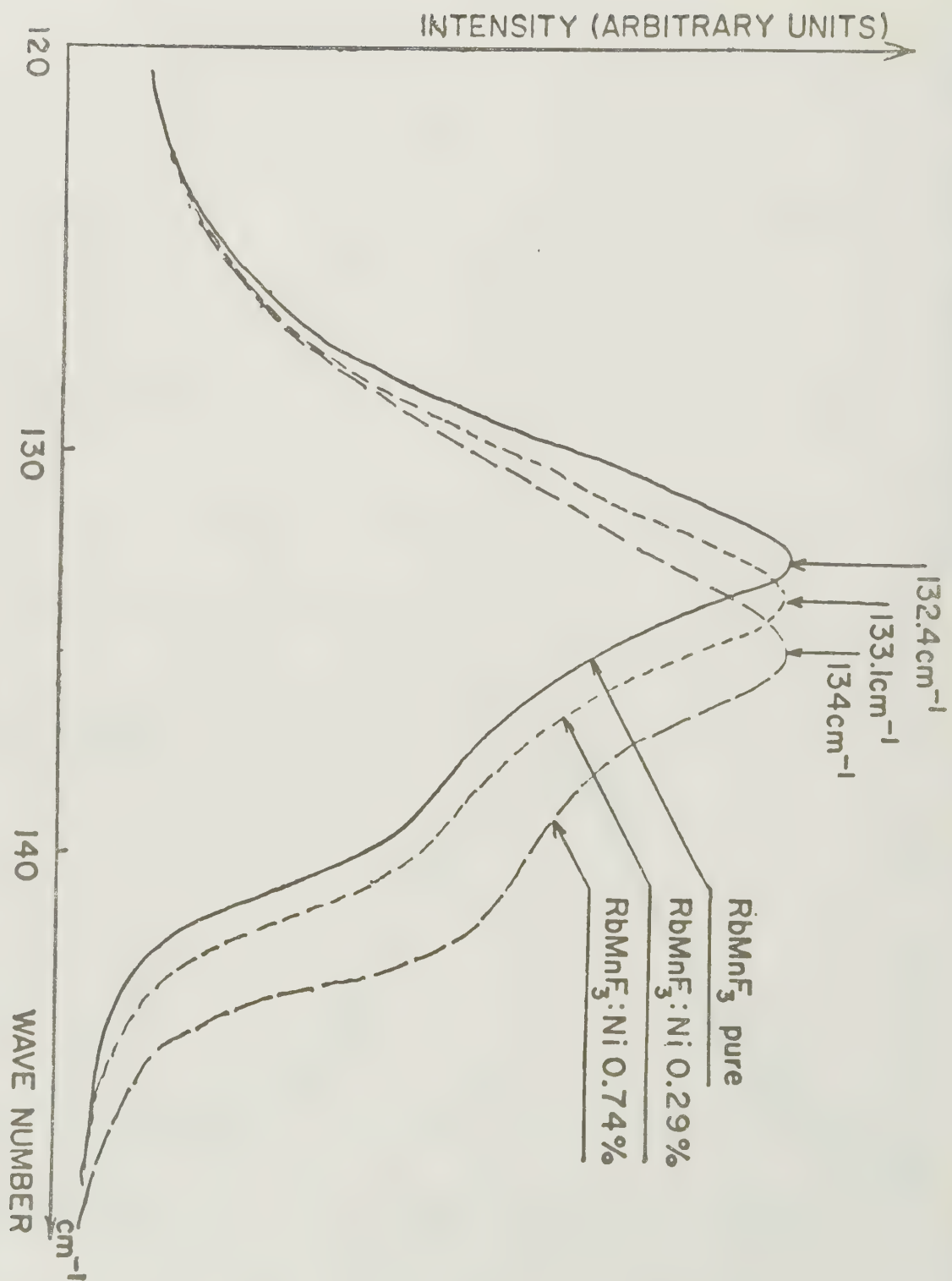


Fig. 38 - Diffusion Raman par les modes du continuum de magnon dans $\text{RbMnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ - Effets de concentration à 1,5°K. Les courbes ont été normalisées arbitrairement à la même hauteur.

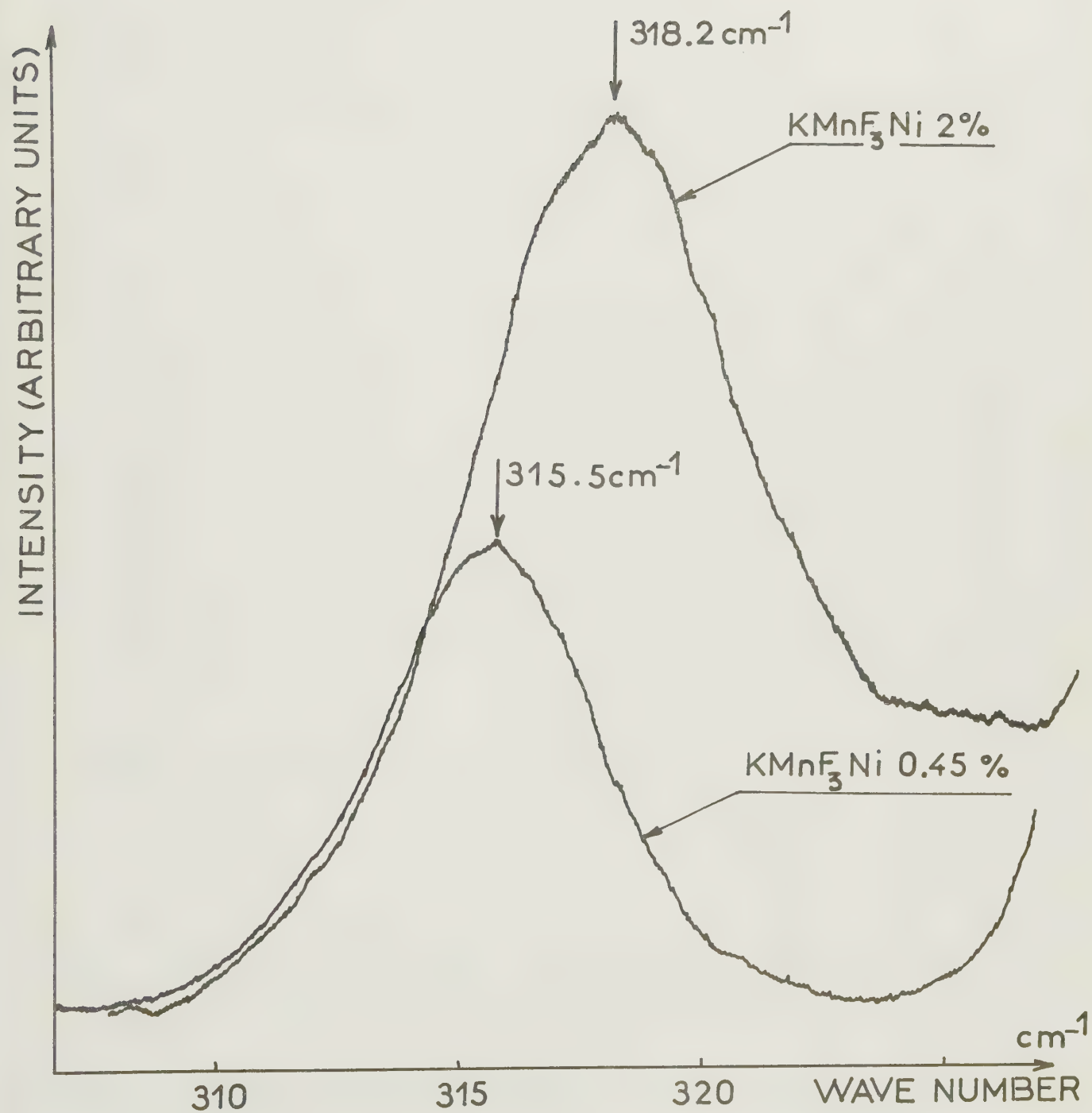


Fig. 39 - Diffusion Raman par les modes d'impureté s_0 dans KMnF_3 ; Ni^{2+} - Effets de concentration.

Tous ces effets sont en général polarisés. Dans MnF_2 les règles de sélection prédites par la symétrie du cristal sont observées rigoureusement : les phonons E_u actifs pour le rayon ordinaire ne participent pas du tout à l'absorption extraordinaire ($\vec{E} // c$) [46]. Si un magnon d'impureté a la même énergie qu'un phonon actif du cristal, nous pouvons l'observer pourvu que les règles de sélection diffèrent dans les deux cas. C'est bien le cas parce que les magnons d'impureté du type modes de paire ont des énergies d'environ $160-170 \text{ cm}^{-1}$, alors qu'un phonon E_u actif pour $\vec{E} \perp c$ a une énergie de $158,5 \text{ cm}^{-1}$: ces modes ne se prêtent qu'à une étude en polarisation $\vec{E} // c$. Dans les perovskites, les résultats de la fluorescence indiquent des modes localisés sur le Ni^{2+} vers $230-250 \text{ cm}^{-1}$. Les modes de paire ont des énergies de l'ordre de $300-330 \text{ cm}^{-1}$ alors que les phonons actifs se trouvent vers 200 cm^{-1} et vers 390 cm^{-1} [48]. Les "queues" d'absorption entre ces modes sont importantes et empêchent l'observation des modes d'impureté : aux épaisseurs nécessaires (de l'ordre de 1 mm) pour observer les modes d'impureté, le cristal reste opaque. La région basse fréquence, en-dessous de 80 cm^{-1} , reste par contre accessible.

Nous avons essayé de rechercher les trois types de modes :

- modes localisés sur l'impureté (mode s_0),
- modes de couches,
- modes de paires.

Les modes de paire et le mode s_0 se trouvent dans une région accessible avec MnF_2 seulement. Les modes de couche sont par contre dans une région favorable dans les trois composés.

b) Recherche des modes à une déviation de spin (modes de couche et mode s_0).

Nous n'avons pas observé d'absorption correspondant à un mode de couche quel que soit le fluorure : la seule observation anormale est une bande vers $45,9 \text{ cm}^{-1}$ dans $\text{RbMnF}_3:\text{Ni}$. Cette bande présente

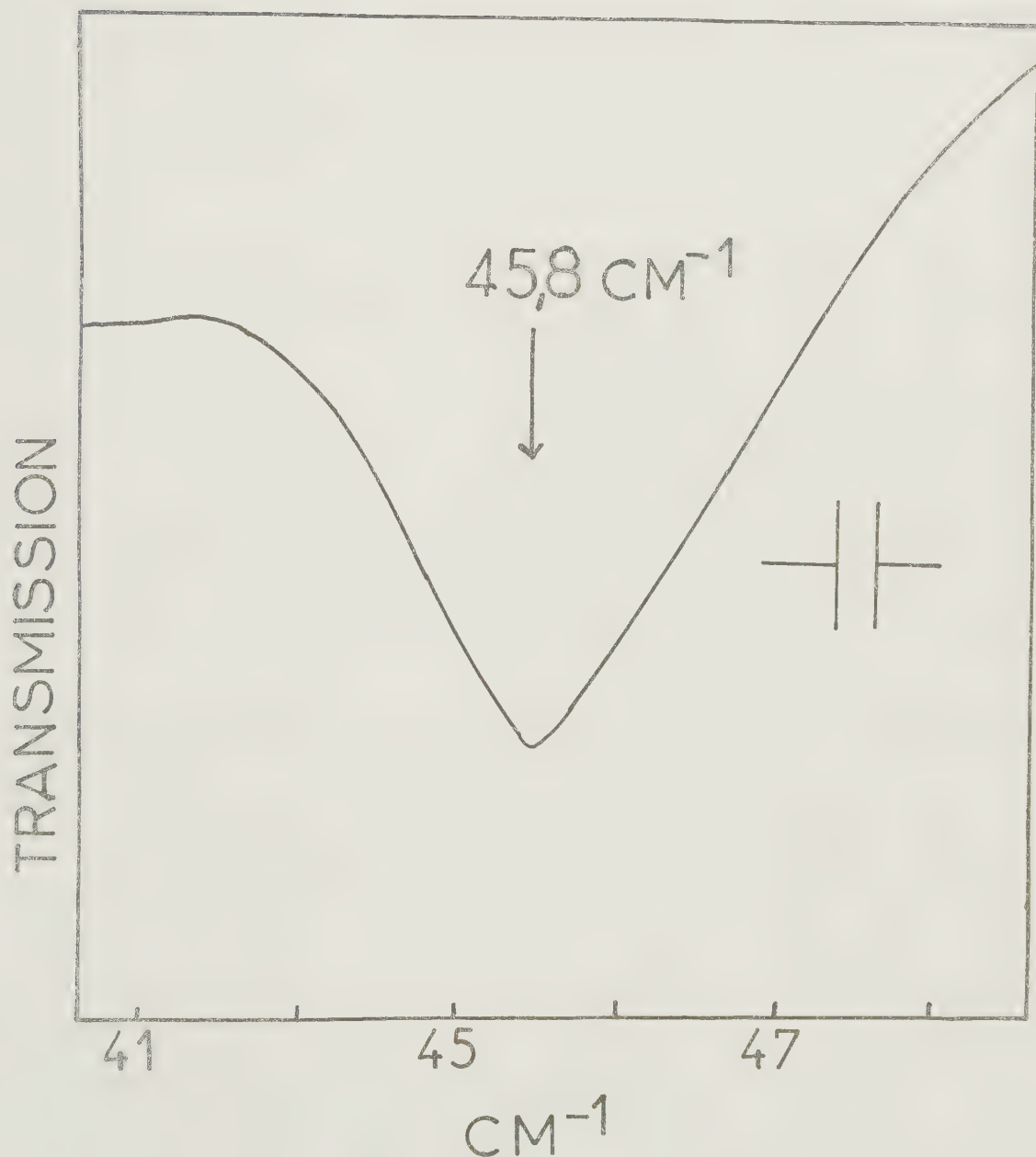


Fig. 40 - Absorption dans RbMnF₃:Ni vers 45,8 cm⁻¹ à 4,2°K.
Cette raie d'absorption se présente aussi dans d'autres systèmes, varie peu avec la température et ne subit aucun effet décelable sous l'action d'un champ magnétique.

des effets de température et de champ anormaux : elle est pratiquement insensible à l'effet d'un champ magnétique et elle subsiste jusqu'à des températures élevées, vers 60°K . A sa fréquence correspondent d'autres bandes, qui se comportent de la même manière en champ magnétique et en température ; elles ont été observées dans KNiF_3 , RbMnF_3 pur, KMgF_3 et dans d'autres cristaux [103]. Ce n'est donc certainement pas un mode de magnon mais plutôt un mode vibrationnel associé à l'environnement octaédrique d'ions F^- autour d'un ion de transition M^{2+} (Fig. 40).

Nous n'avons pas observé de mode s_0 dans MnF_2 au voisinage de 120 cm^{-1} quelle que soit la polarisation.

Nous observons une raie d'absorption vers 114 cm^{-1} qui se superpose à l'absorption intrinsèque à deux magnons. Cette raie est insensible au champ magnétique et à la température (on l'observe jusque vers 80°K). On l'observe également dans les composés dopés $\text{MnF}_2:\text{Co}$ et $\text{MnF}_2:\text{Fe}$ [104]. Il s'agit probablement d'un phonon - peut-être en bord de zone - rendu optiquement actif par la présence d'impuretés (Fig. 41).

c) Identification d'un mode de magnon d'impureté dans $\text{MnF}_2:\text{Ni}$.

Le système $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ est le seul où nous pouvons rechercher un mode de paire par absorption infrarouge. Les cristaux utilisés ont $x \sim 0,01$ [105]. Les concentrations se mesurent par spectroscopie atomique d'absorption. La polarisation du rayonnement infrarouge doit être telle que $\vec{E} // c$. En l'absence de champ magnétique extérieur, le cristal est orienté de façon que la face normale au faisceau IR contienne l'axe c (face $[100]$ ou $[110]$). On peut introduire un polariseur sur le faisceau devant le cristal, sans modifier sensiblement les résultats, parce que MnF_2 est complètement opaque dans la région étudiée ($150\text{--}190\text{ cm}^{-1}$) pour la polarisation $\vec{E} \perp c$. Les cristaux ont des épaisseurs de 1 à 3 mm.

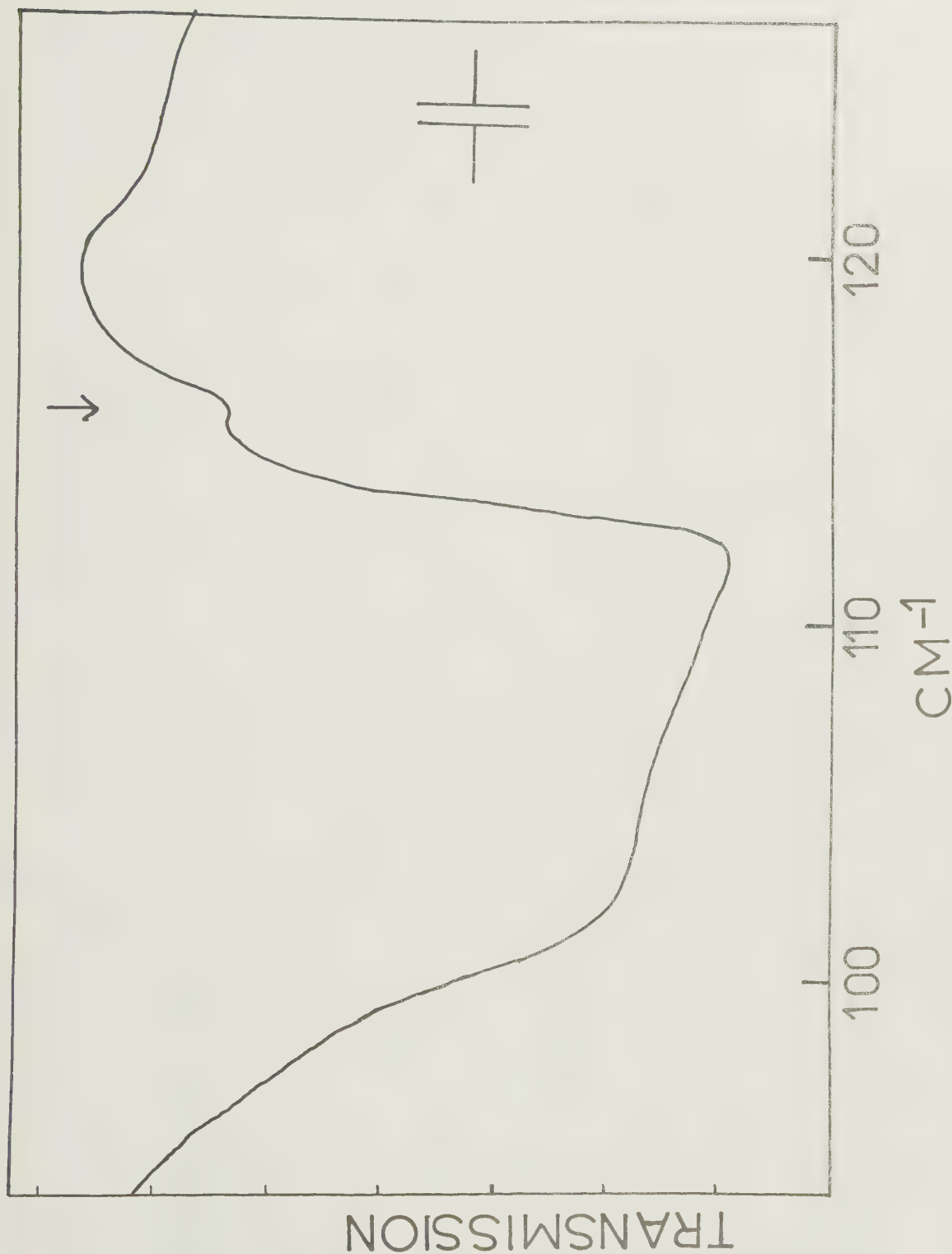


Fig. 41 - Transmission de MnF₂:Ni (1%) entre 95 et 125 cm⁻¹ (unités arbitraires) - T = 4,2°K - Polarisation E//c - On remarque la bande d'absorption à deux magnons entre 95 et 115 cm⁻¹. L'épaulement vers 114 cm⁻¹ (flèche) est dû à un phonon (insensibilité au champ magnétique et à la température). On n'observe pas d'absorption vers 121 cm⁻¹.

Nous avons effectué les premières expériences : mise en évidence d'une raie d'absorption et études en fonction de la température sur un spectromètre à réseau. Nous les avons reprises avec plus de précision sur l'interféromètre où nous pouvions également faire une étude en fonction du champ magnétique.

Nous obtenons les résultats suivants : à 4,2°K nous observons une bande d'absorption dont le maximum est à $167,8 \text{ cm}^{-1}$ ($\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$) dans un cristal $\text{Mn}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{F}_2$. La largeur de raie à mi-hauteur est $2,6 \text{ cm}^{-1} \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$. La raie présente une asymétrie avec une absorption un peu plus prononcée vers les basses fréquences. Ceci peut être dû à la structure même de la bande d'absorption, et en partie peut-être au fond continu d'absorption par les phonons de MnF_2 . La précision des mesures ne permet pas d'affirmer l'existence de cette asymétrie sans restriction (Fig. 42).

En présence d'un champ magnétique appliqué parallèle à l'axe c , c'est-à-dire parallèle à l'aimantation des sous-réseaux de MnF_2 , la raie s'élargit légèrement. Dans un champ de 50 kG, la largeur de raie est $4,5 \text{ cm}^{-1} \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. On peut estimer l'élargissement à : $\Delta E = 1,9 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$; il correspond à un g_{effectif} :

$\Delta E = g_{\text{eff}} \beta H$ d'où $g_{\text{eff}} = 0,88 \pm 0,4$. Nous interprétons ce résultat en notant que les modes associés à des impuretés sur les deux sous-réseaux opposés se déplacent en sens opposés. Un mode associé à un sous-réseau donné subit un déplacement $\Delta E'_{\pm} = \pm g \beta H$ et l'expérience mesure la différence $\Delta E'_{+} - \Delta E'_{-} = 2 g \beta H$. On a donc :

$$g_{\text{mode}} = \frac{1}{2} g_{\text{eff}}, \quad g_{\text{mode IR}} \sim 0,44 \pm 0,2.$$

La résolution de l'interféromètre au cours de ces expériences est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats sont présentés sur la figure 42. Le coefficient d'absorption maximum est de l'ordre de $\alpha_{\text{max}} \sim 5,5 \text{ cm}^{-1}$ avec une intensité intégrée de l'ordre de $\int \alpha dv \sim 15 \text{ cm}^{-2}$.

L'étude de la raie en fonction de la température de l'échantillon donne les résultats suivants :

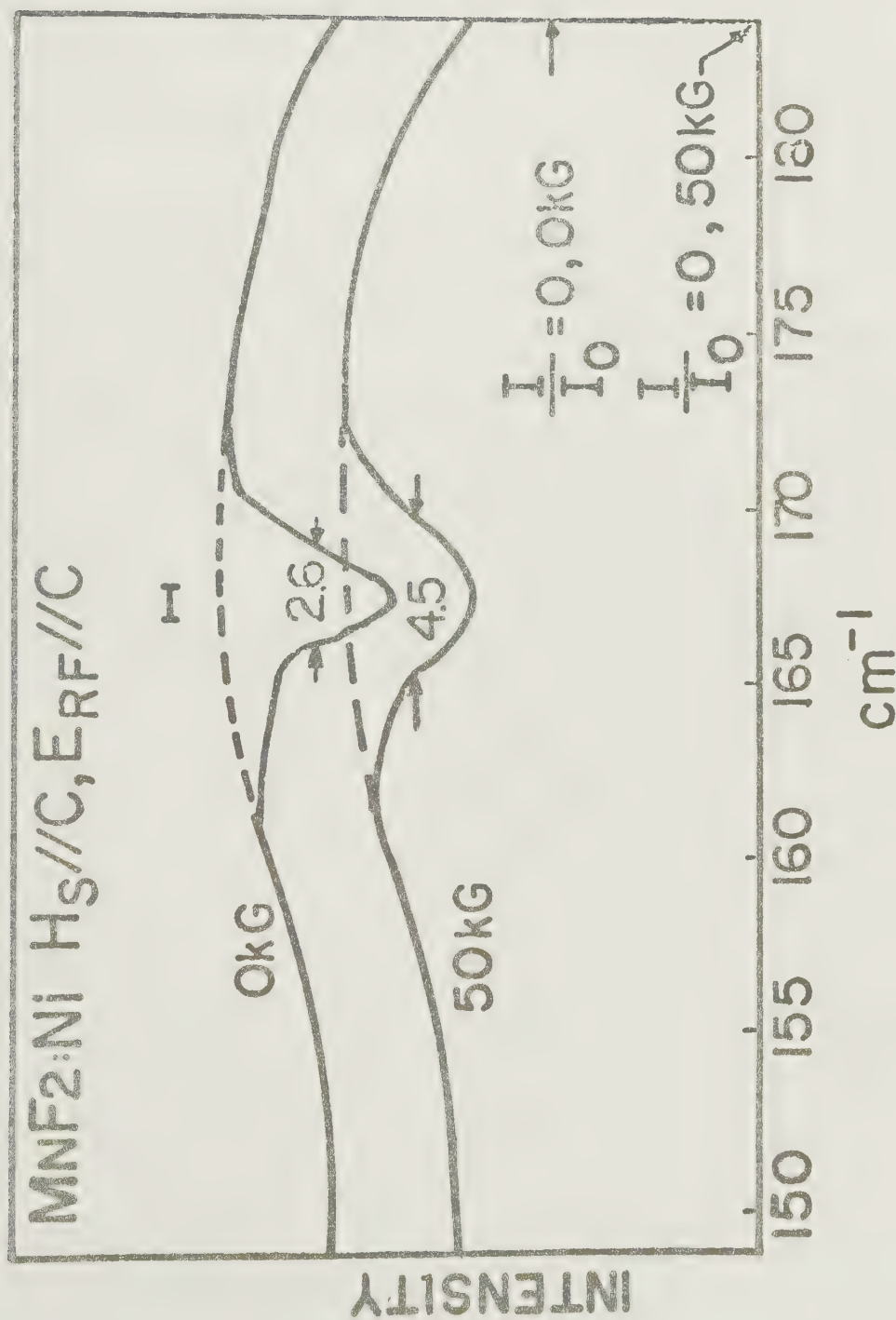


Fig. 42 - Transmission de MnF₂:Ni (1%) à 4,2°K entre 150 et 180 cm⁻¹ - Polarisation E//c (le cristal est opaque pour E⊥c). - On observe une absorption vers 167,8 cm⁻¹. Cette raie subit un élargissement important en présence d'un champ magnétique (les flèches repèrent les origines des intensités pour 0 kG et 50 kG).

- la position de la raie varie peu entre 4,2°K et 25°K,
- la raie s'élargit très rapidement vers 20°K et devient pratiquement inobservable au-delà de 30°K,
- le fond continu d'absorption par les phonons du réseau augmente considérablement entre 20°K et 40°K.

Les résultats obtenus avec le spectromètre à réseau sont représentés figure 43.

Il est difficile de faire des mesures précises et quantitatives de l'intensité intégrée en fonction de la température ou de la variation de la position de la raie et de sa largeur.

Les résultats montrent cependant que la raie observée dépend de la température de façon essentielle. On ne l'observe plus par exemple à la température de l'azote liquide (78°K). La faible variation de sa position à basse température, son élargissement rapide entre 20°K et 40°K, sont compatibles avec un phénomène lié à l'ordre magnétique du cristal. L'énergie correspond enfin à celle d'un mode de magnon d'impureté, puisque

$$168 \text{ cm}^{-1} \simeq 120,5 \text{ cm}^{-1} + 50 \text{ cm}^{-1} .$$

déviation
de spin sur
l'ion Ni^{2+}

magnon en
bord de
zone

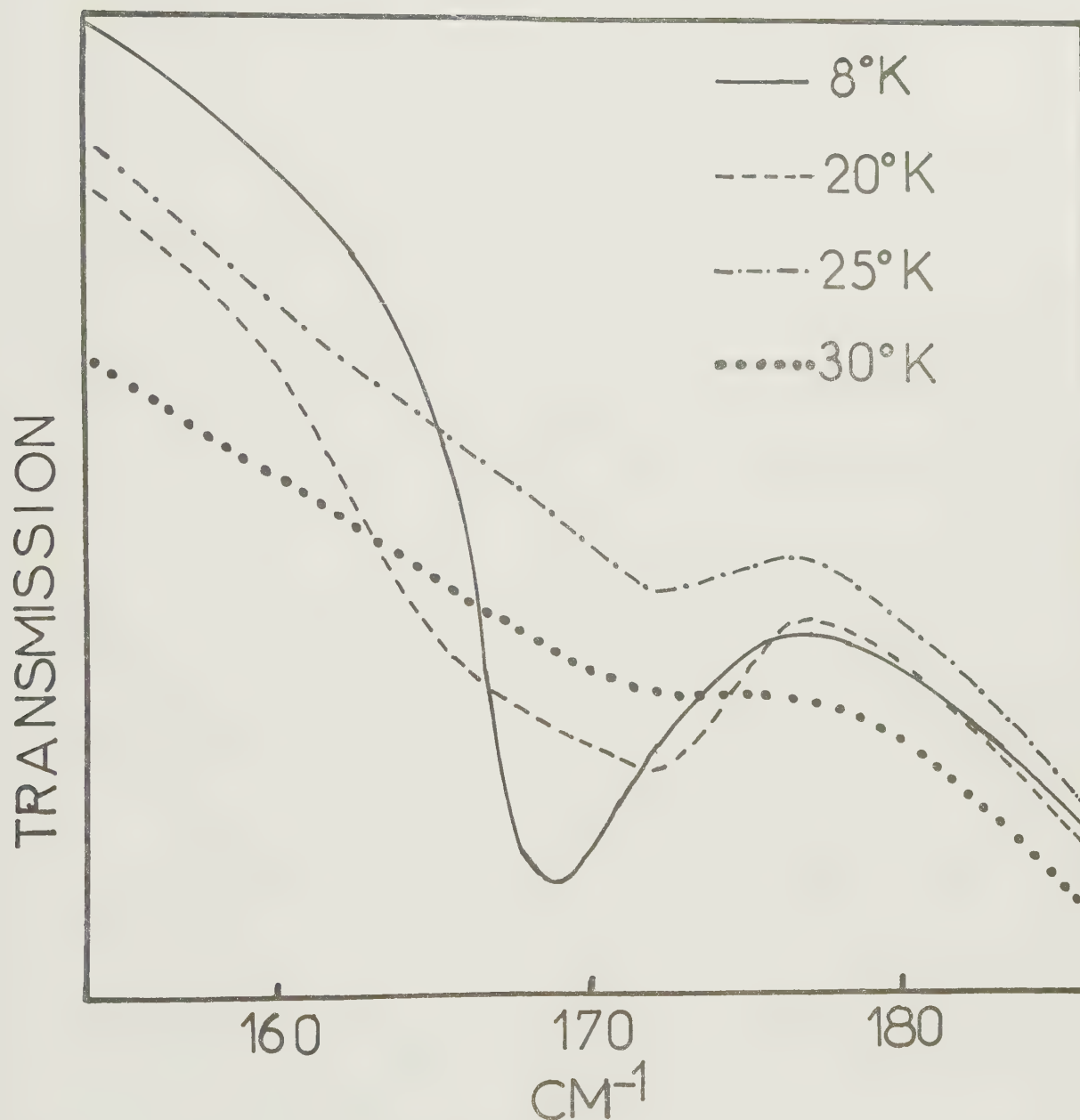


Fig. 43 - Transmission de $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ (1%) entre 8°K et 30°K de 155 à 185 cm^{-1} - Polarisation $E//c$ - On note un élargissement rapide et une disparition progressive de la raie d'absorption - Le fond continu diffère de celui de la figure 42 : les mesures sont faites ici sur le spectromètre à réseau, et Fig. 42 avec l'interféromètre de Michelson - Dans ce dernier, l'efficacité de la séparatrice multiplie la transmission pour donner le spectre mesuré.

Chapitre VII

INTERPRETATION DES RESULTATS

CALCUL DES ENERGIES

1. L'acquis expérimental.

Les méthodes utilisées : fluorescence, absorption IR et diffusion Raman, permettent d'observer des raies séparées les unes des autres par des énergies caractéristiques d'un magnon en bord de zone, ou qu'on peut associer aux composantes S_z du spin $S = 1$ d'une impureté Ni^{2+} . Ceci suggère le classement suivant :

- 1) Certaines raies sont associées à des déviations de spin localisées sur le Ni^{2+} . On les observe en fluorescence.
- 2) Les autres correspondent à des paires de déviations de spin localisées l'une sur l'impureté Ni^{2+} , l'autre sur les Mn^{2+} voisins et sont actives en infrarouge et en Raman.

L'identification des raies de fluorescence repose sur :

- leur nombre [3] qui est celui des $2S+1$ composantes S_z d'un spin 1 (Ni^{2+}),
- leurs positions : le rapport des écarts, $E_1 - E_3 \sim 2(E_1 - E_2)$, correspond au calcul de champ moléculaire $E_{so2} \sim 2 E_{so}$,
- l'effet de la température sur les intensités (raies sans phonon et sans magnon),
- l'effet d'un champ magnétique extérieur ($g_{so2} \simeq 2 g_{Ni}$, $g_{so} \simeq g_{Ni}$).

Nous identifions les raies d'absorption et de diffusion à des modes de paire pour les motifs suivants :

- l'énergie $E_{\text{paire}} \simeq E_{\text{so}} + E_{\text{magnon}}$ en bord de Z.B. à 5% près ou mieux,
- l'effet de la température : ces modes sont liés à l'ordre magnétique, donc aux spins,
- l'effet d'un champ extérieur ($g_{\text{IR}} \simeq |g_{\text{Ni}} - g_{\text{Mn}}|$ à 30% près).

Des arguments supplémentaires résulteront d'un calcul précis des énergies et des règles de sélection : nous pourrions calculer les énergies des modes observés avec la précision des mesures expérimentales et justifier leur activité en IR ou en Raman. Des expériences réalisées dans d'autres laboratoires convergent avec nos résultats. La RMN [106,107,108] appliquée à $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ permet de mesurer des constantes d'échanges en accord avec nos résultats, et l'observation de modes de couche par diffusion de neutron dans $\text{KMnF}_3:\text{Ni}$ [6] complète les modes d'impureté s_0 et s_0^2 et les modes de paire vus en spectroscopie.

Certains points requièrent une élaboration plus soignée :

- l'asymétrie résiduelle des raies de fluorescence vers $|F\rangle$, $|s_0\rangle$ et $|s_0^2\rangle$, $\Delta E = 2E_{s_0} - E_{s_0^2} - 2D = 5,2 \text{ cm}^{-1}$ est 50 fois plus grande que la précision expérimentale alors que l'on prévoit $\Delta E_{\text{Ising}} = 0$;
- les modes de paires présentent des levées de dégénérescence faibles mais significatives de l'ordre de 1 à 5 cm^{-1} ;
- les règles de sélection des modes actifs correspondent à plusieurs types de mécanismes.

D'autres résultats sont négatifs : nous n'observons pas de modes s_0 ou de modes de couche par absorption IR ou diffusion Raman. Enfin, il convient d'examiner avec soin les possibilités d'échange entre l'impureté et ses voisins (échange avec plusieurs types de voisins, échange différent pour un même type de voisin quand la symétrie le permet, etc.).

Nota - Le résultat $g_{\text{IR}} \sim |g_{\text{Ni}} - g_{\text{Mn}}|$ indique que le Ni^{2+} a un spin antiparallèle à ses Mn^{2+} seconds voisins. Le couplage entre eux doit donc être antiferromagnétique.

2. Description des systèmes dopés au Ni^{2+} .

Nous donnons ici les hamiltoniens pour $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$ et pour $\text{RbMnF}_3:\text{Ni}$ et $\text{KMnF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

a) Hamiltonien de $\text{MnF}_2:\text{Ni}$.

Nous avons déjà vu que les propriétés magnétiques de MnF_2 s'interprètent par un hamiltonien d'échange isotrope de Heisenberg. Par ailleurs, nous connaissons l'effet du champ cristallin sur l'ion Ni^{2+} . Il reste à préciser le couplage d'échange entre les ions Ni^{2+} et Mn^{2+} . Les états fondamentaux de ces deux ions sont des singulets orbitaux et les effets orbitaux seront faibles; On peut donc prévoir que l'échange entre l'impureté et ses voisins sera décrit lui aussi par un hamiltonien de Heisenberg isotrope [51] :

$$\mathcal{H}_{\text{ech}} = \sum_{\delta} -2 J_{\delta}' \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\delta} .$$

La sommation est étendue aux proches voisins (sites δ) du Ni^{2+} . On ne peut pas négliger les premiers voisins, au nombre de 2, situés sur le même sous-réseau que l'impureté : on sait que J_1 est important dans MnF_2 mais on s'attend à ce que l'échange dominant soit entre seconds voisins situés sur des sous-réseaux opposés.

Dans ces conditions, le système $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ est régi par l'hamiltonien $\mathcal{H}$:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{c.c.Ni}} + \mathcal{H}_{\text{Ni-Mn}} + \mathcal{H}_{\text{Mn-Mn}} + \mathcal{H}_{\text{anis.}} + \mathcal{H}_Z ,$$

$\mathcal{H}_{\text{c.c.Ni}}$ est le terme de champ cristallin de l'ion Ni^{2+} . Nous avons vu qu'en présence d'un champ d'échange, on peut ne retenir que le terme tétragonal $\mathcal{H}_{\text{c.c.Ni}} = D S_z^2$.

$\mathcal{H}_{\text{Ni-Mn}}$ décrit l'échange entre l'ion Ni^{2+} et les ions Mn^{2+} .

$$\mathcal{H}_{\text{Ni-Mn}} = -2 J_2' \sum_{\delta_2} \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\delta_2} - 2 J_1' \sum_{\delta_1} \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\delta_1} .$$

La sommation δ_2 s'étend aux sites deuxièmes voisins,
la sommation δ_1 s'étend aux sites premiers voisins.

$\mathcal{H}_{\text{Mn-Mn}}$: hamiltonien d'échange Mn-Mn.

$$\mathcal{H}_{\text{Mn-Mn}} = -2 J_2 \sum_{\substack{i, \delta_2 \\ i \neq 0}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+\delta_2} - J_1 \sum_{\substack{i, \delta_1 \\ i+\delta_1 \neq 0}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+\delta_1} - J_1 \sum_{j, \delta_1} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+i},$$

i : sites du sous-réseau portant l'impureté au site 0,

j : sites de l'autre sous-réseau.

Le sous-réseau i peut être choisi arbitrairement comme sous-réseau "+".

$\mathcal{H}_Z$: termes d'énergie Zeeman proportionnels à un champ extérieur appliqué H .

$$\mathcal{H}_Z = \sum -\vec{\mu} \vec{H} = -\beta H \left(\sum_i g_i S_i^Z + \sum_j g_j S_j^Z \right).$$

$\mathcal{H}_a$: termes d'anisotropie dipolaire.

$$\mathcal{H}_a = -\beta H_A \left(\sum_i g_i S_i^Z - \sum_j g_j S_j^Z \right).$$

Nous n'avons pas donné d'expression plus précise de l'anisotropie parce que l'obtention d'expressions plus correctes est difficile, et aussi parce que les différences escomptées entre les résultats exacts et les énergies calculées par l'introduction d'un champ d'anisotropie sont de l'ordre de $0,2-0,3 \text{ cm}^{-1}$. (L'accord est probablement meilleur pour les modes s_0 et s_0^2). Notons que les mesures de l'échange par diffusion de neutrons s'interprètent par un champ effectif d'anisotropie pour tous les points de la zone de Brillouin.

Par ailleurs, nous ne savons pas résoudre exactement le problème d'un hamiltonien d'échange isotrope pour une structure d'ordre magnétique à 3 dimensions. Un modèle d'Ising permet un calcul exact de niveaux qui ne sont qu'approchés : la méthode de perturbation que nous emploierons pour l'améliorer néglige des

corrections d'ordres supérieurs dont la convergence n'est pas nettement assurée.

Dans le hamiltonien $\mathcal{H}$ nous trouvons deux paramètres inconnus : les deux échanges J'_2 et J'_1 de l'impureté avec ses deuxièmes voisins. Tous les autres paramètres sont déduits de l'étude de MnF_2 pur :

$$J_2 = -1,226 \text{ cm}^{-1},$$

$$J_1 = 0,226 \text{ cm}^{-1},$$

$$g_{\text{Mn}} \beta H_A = 0,774 \text{ cm}^{-1} \quad (g_{\text{Mn}} = 2,002),$$

ou de l'étude de l'ion Ni^{2+} dans des matrices non magnétiques :

$$D = 4,05 \text{ cm}^{-1},$$

$$g_{\text{Ni}} = 2,33.$$

Ainsi nous avons une description avec un petit nombre de variables ajustables : deux seulement qui n'exigent de connaître que 3 niveaux d'énergie, ou mieux, 2 transitions. Nous avons donc un bon moyen de vérifier ce modèle avec les données expérimentales : 5 modes observés et la mesure de leurs décompositions dans un champ magnétique.

b) Hamiltoniens de $\text{RbMnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ et de $\text{KMnF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

L'anisotropie devient négligeable et ces systèmes se décrivent par des hamiltoniens de Heisenberg du type :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Ni-Mn}} + \mathcal{H}_{\text{Mn-Mn}}.$$

L'échange le plus important entre premiers voisins situés sur des sous-réseaux opposés, s'écrit sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{Ni-Mn}_1} = -2 J'_1 \sum_{\delta_1} \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\delta_1}, \quad \mathcal{H}_{\text{Mn-Mn}_1} = \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ i \neq 0}} -2 J_1 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j.$$

En toute rigueur, nous devons ajouter des termes d'échange entre deuxièmes voisins. J_2 a probablement une très faible valeur mais l'incertitude est importante : $\Delta J_1/J_1 \sim 10\%$ et $\Delta J_2/J_1 \sim 6\%$ pour RbMnF_3 [37].

3. Le système $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$ - Le modèle d'Ising et ses limitations.

a) L'hamiltonien de $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ se simplifie si nous négligeons les termes transverses de l'échange pour ne garder que la partie d'Ising $\mathcal{H}_0$:

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{\text{c.c.Ni}} + \mathcal{H}_0 \text{ Ni-Mn} + \mathcal{H}_0 \text{ Mn-Mn} + \mathcal{H}_{\text{anis.}} + \mathcal{H}_Z.$$

L'échange se met sous la forme simple :

$$\mathcal{H}_0 \text{ Ni-Mn} = -2 J'_2 \sum_{\delta_2} S_0^Z S_{\delta_2}^Z - 2 J'_1 \sum_{\delta_1} S_0^Z S_{\delta_1}^Z,$$

$$\mathcal{H}_0 \text{ Mn-Mn} = -2 J_2 \sum_{\substack{i \neq 0 \\ i, \delta_2}} S_i^Z S_{i+\delta_2}^Z - J_1 \sum_{\substack{i, \delta_1 \\ i, i+\delta_1 \neq 0}} S_i^Z S_{i+\delta_1}^Z - J_1 \sum_{j, \delta_1} S_j^Z S_{j+\delta_1}^Z.$$

Nous conservons les termes anisotropes $\mathcal{H}_{\text{cc.Ni}} = D S_Z^2$ et $\mathcal{H}_{\text{anis.}}$ ainsi que le terme Zeeman.

Nous avons indiqué au chapitre IV la manière de construire les fonctions d'onde de cet hamiltonien et le calcul des règles de sélection pour les processus optiques : nous nous intéressons ici d'abord au calcul des énergies.

Nous avons calculé les énergies du système d'Ising au chapitre II dans le cas général, cubique centré, pour un échange entre proches voisins "antiparallèles". Nous devons inclure ici les termes anisotropes ainsi que l'échange entre premiers voisins (de spins "parallèles" dans MnF_2).

Nous obtenons ainsi les résultats suivants, sans tenir compte de l'anisotropie dipolaire :

Mode	Energie	
$s_o (1,0,0,0)$	$-40 J'_2 + 10 J'_1 - D$	
$s_o^2 (2,0,0,0)$	$-80 J'_2 + 20 J'_1$	
modes de couche (0,1,0,0)	$-2 J'_2 - 35 J_2 + 10 J_1$	8 fois dégénérés
modes de paire (1,1,0,0)	$-40 J'_2 + 10 J'_1 - 35 J_2 + 10 J_1 - D$	8 fois dégénérés

Nous remarquons que les constantes d'échange de l'impureté interviennent par leur combinaison $-40J'_2+10J'_1$ sauf pour les modes de couche qui n'ont pas été observés et pour lesquels ce calcul n'est pas valable, car leur fréquence se confond presque avec celle des magnons de bord de zone de Brillouin, avec lesquels ils interagissent.

Les corrections d'anisotropie dipolaire dans l'approximation du champ d'anisotropie sont de $0,9 \text{ cm}^{-1}$ pour une déviation de spin sur le Ni^{2+} et de $0,74 \text{ cm}^{-1}$ pour une déviation de spin d'un Mn^{2+} .

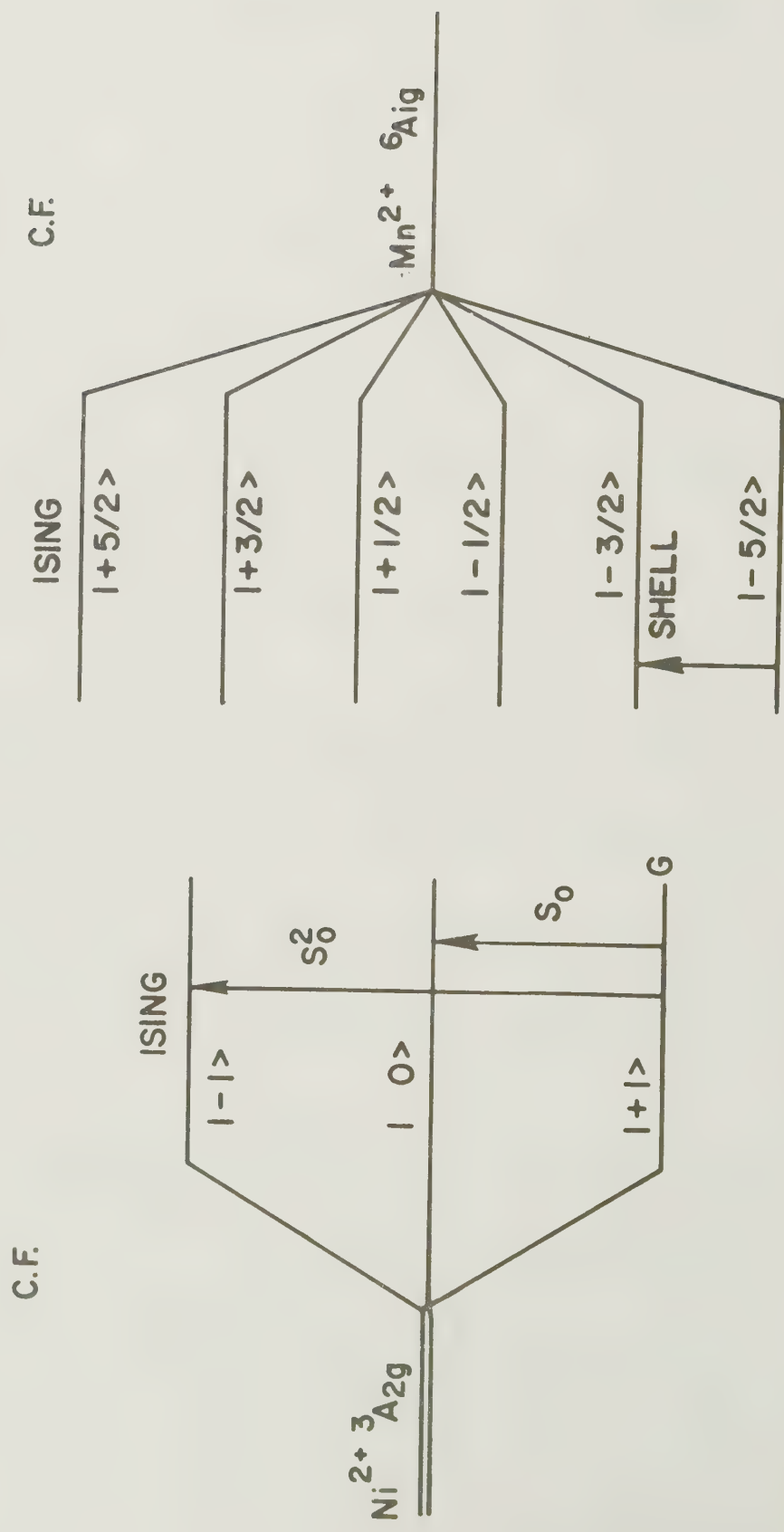
On peut alors ajuster $J'_2 - \frac{1}{4} J'_1$ à l'énergie mesurée pour le mode s_o . Si l'on se borne au modèle d'Ising, on n'a aucune indication sur J'_1/J'_2 . Le plus simple est d'ignorer J'_1 ($J'_1 \neq 0$). Il vient : $J'_2 \text{ Ising} = -3,09 \text{ cm}^{-1}$;

$$E_{s_o^2 \text{ Ising}} = 249,0 \text{ cm}^{-1} , \quad (E_{s_o^2 \text{ exp.}} = 254,1 \text{ cm}^{-1}) ;$$

$$E_{\text{paire (Ising)}} = 166,9 \text{ cm}^{-1} , \quad (\text{Exp. : } 164,5 ; 167,0 \text{ et } 167,8 \text{ cm}^{-1}) ;$$

$$E_{\text{couche (Ising)}} = 51,1 \text{ cm}^{-1} , \quad (\text{le bord de zone est à } 54,4 \text{ cm}^{-1}) .$$

Fig. 44 - Modèle d'Ising - Niveaux de l'ion Ni^{2+} et d'un ion Mn^{2+} proche voisin sur le sous-réseau opposé.
 L'excitation des modes s_0 et s_0^2 , et celle d'un mode de couche sont indiquées par des flèches.
 Un mode de paire correspond à la combinaison d'une transition s_0 sur l'ion Ni^{2+} et d'une transition "mode de couche" sur les voisins Mn^{2+} .



Les facteurs de Landé correspondent à g_{Ni} et g_{Mn} :

Ising	Expérience
$g_{so} = g_{Ni} = 2,33$	2,33
$g_{so2} = 2 g_{Ni} = 4,66$	4,62
$g_{sof} = g_{Ni} - g_{Mn} = 0,33$	$0,44 \pm 0,20$

b) Intérêt et insuffisance du modèle.

Le modèle permet la classification des modes d'impureté (s_0 , s_0^2 , modes de paire). Il prévoit, à 5% près, les énergies. Les effets d'un champ magnétique correspondent aux facteurs de Landé calculés. Il échoue par contre quand on recherche une interprétation un peu plus fine : 1) l'énergie du mode s_0^2 est beaucoup trop faible, 2) les expériences Raman et infrarouge montrent des modes différents d'énergies voisines mais distinctes.

Pour obtenir le détail des spectres, il faut tenir compte de l'échange transverse. C'est l'omission la plus grave commise jusqu'ici dans le traitement de l'hamiltonien. Deux méthodes sont alors possibles :

α) Un traitement d'un modèle d'échange complexe qui tient compte des échanges entre proches voisins sur les sous-réseaux opposés et sur le même sous-réseau (J_2' et $J_2 - J_1'$ et J_1). Ce n'est faisable qu'en se bornant à un traitement de perturbation d'ordre peu élevé. Cette méthode se justifie pour des modes très localisés sur l'impureté ; elle n'est probablement pas applicable aux modes de couche trop proches du continuum de magnons intrinsèques. Les modes de couche n'ont pas été observés par des méthodes optiques.

β) Un traitement en principe plus précis, car tenant bien mieux compte d'ordres de perturbation plus élevés, consiste à adopter un formalisme d'ordres de spins et des techniques de

fonctions de Green. Cette méthode se heurte cependant à deux difficultés. Sur le plan pratique, l'introduction de plusieurs constantes d'échange crée des complications de calcul telles, que toutes les études se limitent à un modèle simplifié avec un seul échange de type Heisenberg entre l'impureté et ses voisins. De plus, les approximations de découplage sont d'interprétation malaisée.

Cette méthode a été développée par nombreux auteurs, en particulier Tonegawa [20,21,22] pour les modes de couches et Thorpe [95,96] pour les modes de paire, tandis que nous utilisons le formalisme de perturbation au deuxième ordre pour expliquer nos résultats [94].

4. Traitement de perturbation de l'hamiltonien d'échange.

Cas de $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$.

a) Les hamiltoniens de Heisenberg et d'Ising.

Nous avons seulement tenu compte jusqu'ici des termes d'échange d'Ising : $\mathcal{H}_{\text{ech}} = \sum_{\langle ij \rangle} -2 J_{ij} S_i^z S_j^z$, $\langle ij \rangle$: sommation sur toutes les paires (dans MnF_2 : premiers et deuxièmes voisins).

En fait, l'échange est isotrope, ce que décrit l'hamiltonien de Heisenberg : $\mathcal{H}_{\text{ech}} = \sum_{\langle ij \rangle} -2 J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$.

Il diffère du précédent par les termes transverses :

$$\mathcal{H}_{\text{trans}} = \sum_{\langle ij \rangle} -J_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) .$$

Ces termes transverses ont a priori un rôle aussi important que les termes d'Ising, en particulier dans les composés purs, et on ne peut pas en général les considérer comme une perturbation.

Ils provoquent la diffusion des déviations de spin à travers le cristal, créant ainsi des modes normaux nouveaux dans un système

de spins. La bande d'ondes de spin ainsi formée va de $E = 0$ en l'absence d'anisotropie à $E_{\max}$. L'énergie $E_{\max}$ maximum des magnons en bord de zone correspond à peu près à l'énergie d'une déviation de spin dans le modèle d'Ising.

Dans le cas d'une impureté, les modes de couche sur les proches voisins ressemblent à des magnons en bord de zone, localisés sur un sous-réseau, et dont les énergies sont données à peu près correctement par un calcul d'Ising. Si l'impureté est fortement couplée par échange au reste du réseau de spin, ses déviations de spin requièrent des énergies élevées, bien supérieures à $E_{\max}$: le mode d'impureté tend à se localiser sur le défaut. Ceci réduit l'effet des termes diffuseurs $S_i^+ S_j^-$. Aussi dans le cas d'un fort couplage d'échange hôte-impureté, nous pouvons estimer que les termes transverses en $S_i^+ S_j^-$ ne vont pas modifier radicalement les énergies des modes d'impureté, et qu'ils se comportent comme une perturbation des termes d'Ising. Le calcul des modes d'impureté par le modèle d'Ising justifie ce point de vue en donnant des différences de 5 à 10% seulement avec les mesures expérimentales. Nous allons donc calculer cette perturbation en nous limitant au deuxième ordre en $S_i^+ S_j^-$.

N.B. - Un premier modèle de perturbation pour $|s_0\rangle$ et $|s_0^2\rangle$ seulement, donné par Missetich et Dietz [7], ne tient compte que des niveaux du Ni^{2+} dans un champ moléculaire et néglige les effets d'interaction entre déviations de spin.

b) Perturbation des modes d'Ising par les termes transverses.

Nous nous intéressons à des différences d'énergie entre l'état fondamental d'une part, des états excités à 1 ou 2 magnons d'autre part. Il leur correspond dans le modèle d'Ising les états suivants :

- l'état de Néel (qui est le fondamental du mode d'Ising),
 $|F\rangle = (0, 0, \dots)$;

- les états à 1 et 2 déviations de spin sur le Ni^{2+} ,
 $|s_0\rangle = (1,0,\dots)$, $|s_0^2\rangle = (2,0,\dots)$;
- les états de couche et de paire, chacun z fois dégénérés,
 $|\text{couche}\rangle = (0,1,0,\dots)$, $|\text{paire}\rangle = (1,1,0,\dots)$.

L'application directe de la méthode classique de perturbation [111] au deuxième ordre (développement de Rayleigh-Schrodinger ne présente aucune difficulté formelle. Les opérateurs $S^\pm$ créent ou annihilent une déviation de spin suivant qu'il s'agit d'un site sur le sous-réseau "+" ou "-". Les termes $S_i^\pm S_j^\mp$ d'échange entre deuxièmes voisins agissent sur des sites de sous-réseaux opposés dans MnF_2 : ils excitent ou désexcitent simultanément une paire de spins. L'échange entre premiers voisins qui appartiennent au même sous-réseau ne peut que transférer une déviation de spin d'un site à l'autre.

Les états non dégénérés $(0,0,0,\dots)$, $(1,0,0,\dots)$ et $(2,0,0,\dots)$ ne subissent que des perturbations au deuxième ordre au moins :

$$\Delta E_2 = \sum_m \frac{|\langle i|V|m\rangle|^2}{E_i^0 - E_m^0} ,$$

$|i\rangle$: état perturbé d'énergie d'Ising E_i^0 ,
 $|m\rangle$: tout état intermédiaire d'énergie E_m^0 ,
 V : perturbation en $S_i^\pm S_j^\mp$ (1ers et 2es voisins dans MnF_2) .

La perturbation des états dégénérés $(0,1,0,\dots)$ et $(1,1,0,\dots)$, modes de couche ou modes de paire, a une structure beaucoup plus complexe.

1) Si on néglige l'effet de l'échange entre premiers voisins ($J_1' = 0$, $J_1 = 0$), il n'y a que des termes du 2è ordre dus à J_2 et J_2' . Il faut résoudre une équation séculaire classique :

$$\left| \sum_m \frac{\langle i|V|m\rangle \langle m|V|j\rangle}{E_i^0 - E_m^0} - \Delta E \delta_{ij} \right| = 0 ,$$

$|i\rangle$, $|j\rangle$: états dégénérés d'énergie E_i^0 ,
 $|m\rangle$: état non perturbé d'énergie $E_m^0 \neq E_i^0$.

2) Les termes d'échange entre premiers voisins Mn-Mn introduisent une correction d'ordre 1. Il convient alors de résoudre d'abord la perturbation au premier ordre à laquelle correspond une équation séculaire :

$$|\langle i|V|j\rangle - \Delta E_1 \delta_{ij}| = 0 \quad .$$

Cette perturbation lève en partie la dégénérescence et fournit de nouveaux états propres $|k\rangle, |l\rangle, \dots$ dégénérés $g_k, g_l, \dots$ fois. Pour chacun des ensembles d'états dégénérés au premier ordre, on peut écrire une équation séculaire au deuxième ordre :

$$\left| \sum_m \frac{\langle k|V|m\rangle \langle m|V|k'\rangle}{E_k^0 - E_m^0} - \Delta E_2 \delta_{kk'} \right| = 0$$

La sommation sur les états intermédiaires $\sum_m$ crée une difficulté sérieuse. Les états $|m\rangle$ sont en nombre infini dans un cristal illimité. On peut exciter ou désexciter n'importe quelle paire de deuxièmes voisins dans le cristal. Ce processus contribue au deuxième ordre et à tous les ordres supérieurs. Il produit un déplacement des niveaux en $N\Delta\varepsilon \rightarrow \infty$. Chacun des niveaux diverge dès l'ordre 2. On peut y remédier parce que les déplacements absolus de chaque niveau ne nous intéressent pas, mais seulement les déplacements relatifs pour une transition entre un état initial $|i\rangle$ et un état final $|f\rangle$ déterminés. Nous allons montrer maintenant qu'à un ordre donné de calcul de perturbation seules les excitations de déviations de spin "proches" de l'impureté donnent des contributions différentes pour l'état initial et pour l'état final :

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_i - \Delta\varepsilon_f \quad \text{est calculé seulement pour } \Delta\varepsilon_i \neq \Delta\varepsilon_f \quad .$$

Les déplacements $\Delta\varepsilon_i$ et $\Delta\varepsilon_f$ sont les mêmes au contraire, pour des excitations de toute autre paire de spins du cristal.

Nous allons préciser cette notion de proximité sur un exemple, en considérant les transitions $(0,0,\dots) \rightarrow (1,0,\dots)$ et $(0,0,\dots) \rightarrow (1,1,\dots)$. Pour simplifier, nous ne retenons que l'échange prédominant entre deuxièmes voisins. Excitons une paire $\langle ij \rangle$ de spins situés sur les troisième et quatrième couche dans le cadre d'une perturbation au deuxième ordre :

$$\begin{aligned} S_i^- S_j^+ (0,0,0,0,\dots) &\rightarrow (0,0,\widehat{1,1},0,\dots) = |m_1\rangle, \\ S_i^- S_j^+ (1,0,0,0,\dots) &\rightarrow (1,0,\widehat{1,1},0,\dots) = |m_2\rangle. \end{aligned}$$

Deux cas possibles se présentent avec les états $(1,1_k,\dots)$:

$$\begin{aligned} S_i^- S_j^+ (1,1_k,0,0) &\rightarrow (1,\widehat{1_k},\widehat{1_i},1_j) = |m_3\rangle \\ &\rightarrow (1,1_k,\widehat{1_i},1_j) = |m_4\rangle \end{aligned}$$

suivant que les sites i et k sont ou non voisins.

Il est clair que $|m_1\rangle$ et $|m_2\rangle$ perturbent de la même manière $(0,0)$ et $(1,0)$. De fait, pour calculer au deuxième ordre l'énergie de la transition s_0 , on peut se limiter aux trois premières couches sans se préoccuper des paires qui relient la troisième couche et la quatrième, ou au-delà.

Ce n'est plus le cas avec $(1,1,0,\dots)$. $|m_4\rangle$ perturbe $(1,1)$ comme $|m_1\rangle$ et $|m_2\rangle$ les états $(0,0)$ et $(1,0)$. Mais l'effet de $|m_3\rangle$ est différent. Il faut inclure explicitement l'effet des paires 3è-4è couches, tant dans le calcul de l'état final $(1,1)$ que de l'état initial $(0,0)$ de l'excitation du mode de paire.

Pour un processus du 4è ordre, il faut envisager des paires différentes. Par exemple, en agissant sur $(1,0,0,\dots)$ on peut exciter $(1,\widehat{1,1},\widehat{1,1},0,\dots)$ et il faut tenir compte de toutes les paires jusqu'à la 5è couche. (On a un terme du 3è ordre si on considère l'échange entre premiers voisins).

On peut donc calculer exactement les différences d'énergie pour une transition déterminée et à un ordre donné de perturbation,

en se limitant à un ensemble fini de sites voisins de l'impureté.
Cet ensemble dépend : 1) de l'état initial et de l'état final, et
2) de l'ordre de la perturbation. Les différences d'énergie res-
tent finies.

Ce calcul ne se fait pas sur un ensemble de sites donné à l'avance comme c'est le cas par exemple dans la méthode de Bethe-Peierls-Weiss. Les sites à considérer sont déterminés par l'ordre de la perturbation : pour un calcul jusqu'au 4^e ordre inclus, on peut prendre deux ensembles l'un pour le 2^e ordre, l'autre pour le 4^e ordre.

c) Conduite du calcul.

Elle découle des formules que nous avons données et de l'hamiltonien de $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$.

L'hamiltonien de départ non perturbé est l'hamiltonien d'Ising $\mathcal{H}_0$:

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{\text{c.c.Ni}} + \mathcal{H}_0^{\text{ech}} \text{Ni-Mn} + \mathcal{H}_0^{\text{ech}} \text{Mn-Mn} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}}.$$

La correction d'anisotropie dipolaire $\mathcal{H}_{\text{anis}}$ est faible : elle peut être incorporée aux résultats après perturbation.

L'hamiltonien de perturbation contient uniquement les termes d'échange transverse :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{pert}} = & -J_1' \sum_{\delta_1} (S_0^+ S_{\delta_1}^- + S_0^- S_{\delta_1}^+) && \text{échange entre 1ers voisins} \\ & && \text{Ni-Mn} \\ & -J_2' \sum_{\delta_2} (S_0^+ S_{\delta_2}^- + S_0^- S_{\delta_2}^+) && \text{échange entre 2è voisins} \\ & && \text{Mn-Mn} \\ & -\frac{J_1}{2} \sum_{\substack{i, \delta_1 \\ i \neq 0, i+\delta_1 \neq 0}} (S_i^+ S_{i+\delta_1}^- + S_i^- S_{i+\delta_1}^+) && \text{échange entre 1ers voisins} \\ & && \text{Mn-Mn} \\ & && \text{(sous-réseau "+")} \\ & -\frac{J_1}{2} \sum_{j, \delta_1} (S_j^+ S_{j+\delta_1}^- + S_j^- S_{j+\delta_1}^+) && \text{échange entre 1ers voisins} \\ & && \text{Mn-Mn} \\ & && \text{(sous-réseau "-")} \\ & -J_2 \sum_{\substack{i \neq 0 \\ \delta_2}} (S_i^+ S_{i+\delta_2}^- + S_i^- S_{i+\delta_2}^+) && \text{échange entre 2è voisins} \\ & && \text{Mn-Mn} \end{aligned}$$

Tous les termes contribuent au 2^e ordre. Seuls les termes J_1 et J_1' contribuent au 1^{er} ordre, et pour les modes de couche ou de paire seulement.

Le calcul se déroule de la manière suivante :

1) Pour chaque état perturbé on dresse la liste des états d'Ising perturbateurs, en notant leurs dégénérescences, leurs énergies et le nombre d'états connectés à l'état perturbé.

2) On calcule les éléments de matrice correspondants.

3) On applique les relations de la théorie des perturbations. Pour les états non dégénérés, on effectue une simple addition. Pour les états dégénérés, il faut calculer les éléments d'une matrice $z \times z$.

Les calculs sont détaillés dans l'Appendice B.

N.B. - On peut prendre pour $|i\rangle$ et $|m\rangle$ des états de base d'Ising ou des combinaisons linéaires symétriques s, p, d, f. Nous avons pris des états de base parce que le calcul des éléments de matrice est plus simple et qu'on voit mieux apparaître la levée de dégénérescence associée à chaque perturbation.

d) Remarque - Echange entre premiers voisins.

L'échange entre 1^{ers} voisins joue un rôle mineur :

1) Les intégrales d'échange sont plus faibles entre 1^{ers} voisins Mn-Mn qu'entre 2^es voisins $|J_1/J_2|_{\text{Mn-Mn}} \sim 1/6$.

2) $z_1/z_2 = 1/4$ dans MnF_2 .

3) La perturbation $J_1 S_i^+ S_i^-$, exige l'existence d'une déviation de spin au site i (pour agir au site i', si $S_i^z = 5/2$ sur le sous-réseau "+" (ou $S_i^z = -5/2$ sur le sous-réseau "-"))

$$S_i^+ S_i^-, (\dots 0_i, 0_i, \dots) = 0.$$

Ceci limite l'effet de perturbation au 2^e ordre à quelques termes très peu nombreux (1 pour s_0 par exemple) mais permet un effet au 1^{er} ordre entre modes dégénérés.

e) Schéma simplifié de la perturbation au 2^e ordre.

Nous négligeons tous les effets d'échange entre 1^{ers} voisins. Le tableau VII donne le schéma des niveaux d'Ising connectés au 2^e ordre par J_2 et J'_2 avec les énergies en ordonnées. Les niveaux sont classés en colonnes successives. Chaque colonne correspond aux 3 états qui diffèrent par les déviations de spin du Ni^{2+} ($n = 0, 1$ ou 2 pour $S_z = 1, 0$ ou -1). Les colonnes sont dans l'ordre du nombre croissant de déviations de spin Mn^{2+} . On les repère chacune par un symbole (n, p, q, r) . Exemple : $(n, \overbrace{1\ 1}, 1, 0)$ représente les états à 2 sites déviés 1 fois sur la 2^e couche, tous deux seconds voisins du site dévié sur la 3^e couche. Les flèches indiquent les éléments non nuls de la perturbation, soit pour l'état fondamental, soit pour les modes de paire. Sous chaque symbole (n, p, q, r) on indique aussi 1) la dégénérescence de ces états, 2) le nombre de ces états qui jouent dans la perturbation des modes de paire un rôle soit diagonal ($|\langle i | V | m \rangle|^2$) soit non diagonal ($\langle i | V | m \rangle \langle m | V | j \rangle$, $|i\rangle \neq |j\rangle$). L'introduction de termes en $J_1 S_i^z S_i^z$, modifie légèrement le tableau en levant certaines dégénérescences, mais l'effet est faible (Appendice B).

f) Calcul des modes dégénérés - Levée de la dégénérescence.

Les modes dégénérés $(1, 1_i, 0, \dots)$ et $(0, 1_i, 0, \dots)$ subissent une perturbation au 1^{er} ordre par $J_1 S_i^+ S_j^-$, outre les termes du 2^e ordre.

1) Perturbation au 1^{er} ordre.

Elle est non diagonale et lève la dégénérescence entre des déviations de spin sur des sites voisins. Pour fixer les idées, considérons deux sites 1 et 2 premiers voisins (avec les notations employées, nous aurions pu choisir les paires 1-2, 3-4, 5-6 ou 7-8 parmi les 8 Mn^{2+} voisins du Ni^{2+}). On vérifie que

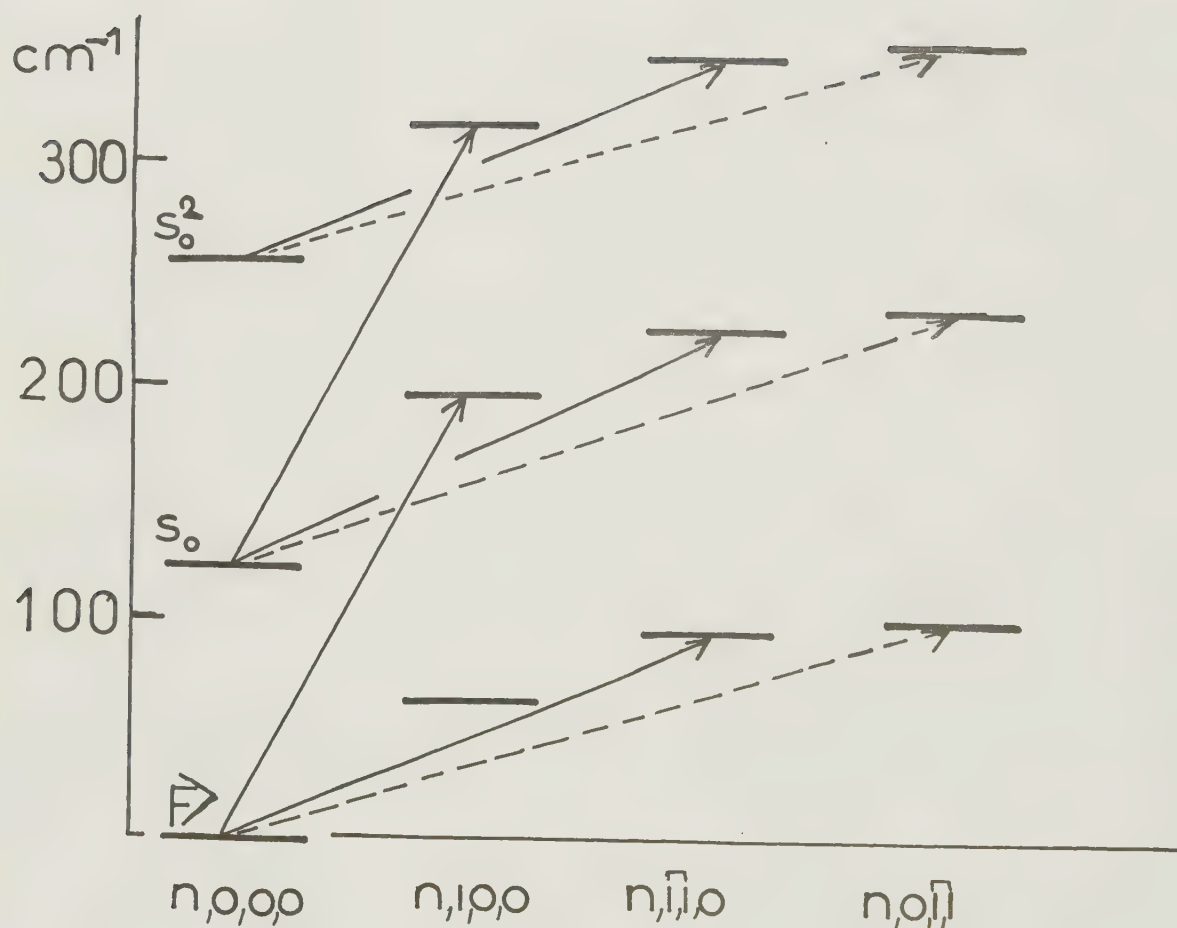


Fig. 45 - Schéma de la perturbation au deuxième ordre (J_2, J'_2) pour les modes s_0 et s_0^2 . Les états $|n,0\rangle$, $|1,0\rangle$ et $|2,0\rangle$ sont connectés à des états tels que $|n,1\rangle$ indiqués par des flèches. Les flèches continues signalent les états correspondants dont les contributions sont différentes pour $|F\rangle$, $|s_0\rangle$ et $|s_0^2\rangle$.

$$\langle 1 | -J_1 (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) | 2 \rangle = -5 J_1 ,$$

$$|1\rangle \text{ représente l'état } S_1^Z = 3/2, S_2^Z = 5/2$$

$$|2\rangle \text{ représente l'état } S_1^Z = 5/2, S_2^Z = 3/2$$

Les états propres sont $2^{-1/2}(|1\rangle + |2\rangle)$ et $2^{-1/2}(|1\rangle - |2\rangle)$ avec des énergies E_+ et E_- , $E_+ - E_- = -10 J_1$.

Si l'on reprend les modes symétrisés de MnF_2 (modes de couche ou modes de paire) : $s_1, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ et f , on voit que la dégénérescence est levée entre

$$s_1, p_x, p_y \text{ et } d_{xy} \rightarrow E_+$$

$$p_z, d_{yz}, d_{xz} \text{ et } f \rightarrow E_-$$

$$\text{Pour } MnF_2, J_1 = +0,22 \text{ cm}^{-1}, E_+ - E_- = -2,2 \text{ cm}^{-1}.$$

2) Perturbation au 2^e ordre par l'échange entre 2^e voisins.

Nous nous intéressons surtout aux modes de paire, mais les résultats sont les mêmes pour les modes de couche.

Négligeons J_1 et J_1' pour l'instant au 2^e ordre.

Les contributions diagonales sont toutes égales (la valeur de J_2 reste la même pour toutes les paires Mn-Mn).

Les contributions non diagonales viennent de 3 types d'états seulement pour les modes de paire (1,1) :

- perturbation par (0,0,...),
- perturbation par (1,1 1,0,...),
- perturbation par (1,1 $\overbrace{1,1}$, 0,...).

Seuls les états (1,1 1,1,0,...) donnent des contributions différentes pour les diverses paires (1,1_i) et (1,1_j) dégénérées. Elles résultent des possibilités d'avoir un même site de la 3^e couche voisin de 2 sites de la 2^e couche.

Le résultat du calcul se traduit par une matrice 8x8.

Désignons par D les éléments diagonaux

A les éléments non-diagonaux issus de (0,0) et (2,11,0,...)

C les éléments non-diagonaux issus de (1,11,1,0,...)

Les 8 colonnes et les 8 lignes correspondent aux sites 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.

1	D	A+3C	A	A+C	A+3C	A+C	A+C	A+3C
2	A+3C	D	A+C	A	A+C	A+3C	A+3C	A+C
3	A	A+C	D	A+3C	A+C	A+3C	A+3C	A+C
4	A+C	A	A+3C	D	A+3C	A+C	A+C	A+3C
5	A+3C	A+C	A+C	A+3C	D	A+3C	A	A+C
6	A+C	A+3C	A+3C	A+C	A+3C	D	A+C	A
7	A+C	A+3C	A+3C	A+C	A	A+C	D	A+3C
8	A+3C	A+C	A+C	A+3C	A+C	A	A+3C	D
	1	2	3	4	5	6	7	8

La matrice est symétrique et se diagonalise par simple inspection :

$$\begin{aligned}
 E_s &= D+7A+12C \rightarrow |s_o s_1\rangle \\
 E_p &= D-A+2C \rightarrow |s_o p_x\rangle, |s_o p_y\rangle, |s_o p_z\rangle \\
 E_d &= D-A-4C \rightarrow |s_o d_{xy}\rangle, |s_o d_{xz}\rangle, |s_o d_{yz}\rangle \\
 E_f &= D-A-6C \rightarrow |s_o f\rangle
 \end{aligned}$$

(Les modes s, p, d, f, ont été définis au chapitre II, page 22).

Ex. : $|s_o s_1\rangle$ correspond à la combinaison linéaire symétrique $8^{-1/2} \sum_{i=1}^8 (1,1_i)$.

La perturbation par l'échange entre 2^e voisins lève la dégénérescence entre modes s, p, d et f.

Pour fixer les idées, avec des échanges : $J_2 = -1,22 \text{ cm}^{-1}$, $J'_2 = -3,1 \text{ cm}^{-1}$, on trouve :

$$\begin{aligned}
 D &= -89,89 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{pour 4 couches autour de l'impureté}) \\
 A &= -0,016 \text{ cm}^{-1} \\
 C &= -0,43 \text{ cm}^{-1} .
 \end{aligned}$$

On obtient les séparations suivantes :

$$\begin{aligned}
 E_p - E_s &= -8A - 10C = 5,42 \text{ cm}^{-1} \\
 E_d - E_p &= -6C = 2,58 \text{ cm}^{-1} \\
 E_f - E_d &= -2C = 0,86 \text{ cm}^{-1} .
 \end{aligned}$$

Remarque - On arrive à des relations analogues et à la même matrice en faisant le calcul des modes de couche $(0,1_i, \dots)$. Il suffit de prendre les états perturbants convenables. On note que les modes $(1 \ 1)$ sont couplés à l'état $(0,0, \dots)$ qui n'a pas d'équivalent dans la perturbation des modes $(0,1,0, \dots)$.

3) Introduction de l'échange entre 1ers voisins.

α) L'échange entre 1ers voisins modifie les énergies d'Ising et lève des dégénérescences entre états perturbateurs. Dans le calcul exact il convient de remplacer les A et C par des $\alpha, \alpha', \alpha'', \dots, \gamma, \gamma', \gamma''$, qui tiennent compte des niveaux d'Ising corrects. Il en résulte un déplacement faible des niveaux : la levée de dégénérescence supplémentaire entre modes tels que $|1\rangle + |2\rangle$ et $|1\rangle - |2\rangle$ se traduit par des différences de l'ordre de 10^{-1} cm^{-1} avec :

$$\begin{aligned}
 E_{p_x} &= E_{p_y} < E_{p_z} \\
 E_{d_{xy}} &< E_{d_{xz}} = E_{d_{yz}} .
 \end{aligned}$$

L'effet est beaucoup plus faible que la perturbation au 1er ordre.

β) L'échange par J_1 et J_1' produit des termes au 2è ordre.

Cette perturbation reste toujours diagonale. Elle introduit 0, 1 ou 3 termes selon qu'il s'agit de $(0,0)$, $(1,0)$ ou $(1,1)$ (Appendice B)

Calcul de perturbation incluant J_1, J'_1, J_2 et J'_2 aux 1er et 2è ordres.

Nous nous limitons aux modes de paire (ils présentent le plus d'intérêt). De façon à diagonaliser la perturbation du 1er ordre en $J_1 S_i^+ S_j^-$, nous utilisons les états propres à l'approximation zéro, c'est-à-dire les combinaisons linéaires suivantes :

$$2^{-1/2}(\tilde{1}+\tilde{2}) , \quad 2^{-1/2}(\tilde{4}+\tilde{3}) , \quad 2^{-1/2}(\tilde{5}+\tilde{6}) , \quad 2^{-1/2}(\tilde{8}+\tilde{7})$$

$$2^{-1/2}(\tilde{1}-\tilde{2}) , \quad 2^{-1/2}(\tilde{4}-\tilde{3}) , \quad 2^{-1/2}(\tilde{5}-\tilde{6}) , \quad 2^{-1/2}(\tilde{8}-\tilde{7})$$

Soit Δ la contribution diagonale à la perturbation du 2è ordre par tous les états intermédiaires, sans qu'il y ait transfert de déviations de spin^{de} l'un à l'autre des 8 sites Mn^{2+} de la 2è couche. Il ne reste que la perturbation par l'intermédiaire des états d'Ising :

$(0,0) \rightarrow$ contribution : a

$$(2, \overbrace{1_i 1_j}^1, 0, \dots) \rightarrow \begin{cases} \beta \text{ si } (2, \overbrace{1_i 1_j}^1) & \langle ij \rangle = \text{1ers voisins} \\ \gamma \text{ si } (2, 1_i 1_j) & \langle ij \rangle \neq \text{1ers voisins} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} (1, \overbrace{1_i 1_j}^1, \overbrace{1_k}^1, 0, \dots) &\rightarrow \begin{cases} \delta \text{ si } (1, \overbrace{1_i 1_j}^1, 1_k, 0, \dots) & \langle ij \rangle = \text{1ers voisins} \\ \eta \text{ si } (\overbrace{1, 1_i 1_j}^1, 1_k, 0, \dots) & \langle 0, k \rangle = \text{1ers voisins} \\ \varepsilon \text{ si } (1, 1_i 1_j, 1_k, 0, \dots) & \end{cases} \\ \langle k, i \rangle \text{ et } \langle k, j \rangle &= \text{2è voisins} \end{aligned}$$

N.B.- Dans la matrice précédente (perturbation par J_2 et J'_2) A correspond à a, β, γ , et C correspond à $\delta, \eta, \varepsilon$.

Sur la base des états $\tilde{\alpha}$ qui diagonalisent $J_1 S_i^+ S_j^-$, on obtient une matrice de perturbation

	$\tilde{1}+\tilde{2}$	$\tilde{4}+\tilde{3}$	$\tilde{5}+\tilde{6}$	$\tilde{8}+\tilde{7}$	$\tilde{1}-\tilde{2}$	$\tilde{4}-\tilde{3}$	$\tilde{5}-\tilde{6}$	$\tilde{8}-\tilde{7}$
$\tilde{1}+\tilde{2}$	$\Delta-5J_1+a+\beta$ $+3\delta$	$2a+2\gamma+\eta$	$2a+2\gamma+\eta$ $+3\epsilon$	$2a+2\gamma+\eta$ $+3\epsilon$				
$\tilde{4}+\tilde{3}$	$2a+2\gamma+\eta$	$\Delta-5J_1+a$ $+\beta+3\delta$	$2a+2\gamma+\eta$ $+3\epsilon$	$2a+2\gamma+\eta$ $+3\epsilon$				
$\tilde{5}+\tilde{6}$	$2a+2\gamma+\eta$ $+3\epsilon$	$2a+2\gamma+\eta$ $+3\epsilon$	$\Delta-5J_1+a$ $+\beta+3\delta$	$2a+2\gamma+\eta$				
$\tilde{8}+\tilde{7}$	$2a+2\gamma+\eta$ $+3\epsilon$	$2a+2\gamma+\eta$ $+3\epsilon$	$2a+2\gamma+\eta$	$\Delta-5J_1+a$ $+\beta+3\delta$				
$\tilde{1}-\tilde{2}$					$\Delta+5J_1-a$ $-\beta-3\delta$	η	$\eta+\epsilon$	$\eta+\epsilon$
$\tilde{4}-\tilde{3}$					η	$\Delta+5J_1-a$ $-\beta-3\delta$	$\eta+\epsilon$	$\eta+\epsilon$
$\tilde{5}-\tilde{6}$					$\eta+\epsilon$	$\eta+\epsilon$	$\Delta+5J_1$ $-a-\beta$ -3δ	η
$\tilde{8}-\tilde{7}$					$\eta+\epsilon$	$\eta+\epsilon$	η	$\Delta+5J_1$ $-a-\beta$ -3δ

On trouve les déplacements en énergie suivants :

$$\Delta E_{s_1} = \Delta - 5J_1 + \beta + 6\gamma + 3\delta + 3\eta + 6\epsilon$$

$$\Delta E_{p_x} = \Delta - 5J_1 + \beta - 2\gamma + 3\delta - \eta$$

$$\Delta E_{p_y}$$

$$\Delta E_{p_z} = \Delta + 5J_1 - \beta - 3\delta + 3\eta + 3\epsilon$$

$$\Delta E_{d_{xy}} = \Delta - 5J_1 + \beta - 2\gamma + 3\delta - \eta - 6\epsilon$$

$$\Delta E_{d_{xz}} = \Delta + 5J_1 - \beta - 3\delta - \eta$$

$$\Delta E_{d_{yz}}$$

$$\Delta E_f = \Delta + 5J_1 + \beta - 3\delta - \eta - 2\epsilon$$

Pour obtenir l'énergie des transitions correspondantes, il faut retrancher le déplacement de l'état fondamental $|F\rangle$ et ajouter l'énergie d'Ising.

5) Ordre de grandeur des termes diagonaux.

Lorsqu'on fait le calcul au 2^e ordre en incluant 4 couches (y compris l'impureté), on trouve dans MnF_2 $\Delta \sim 90 \text{ cm}^{-1}$ pour tous les termes diagonaux.

Ainsi en tenant compte de J_2 seulement, on a pour $J_2 = -1,22 \text{ cm}^{-1}$ et $J'_2 = -3,1 \text{ cm}^{-1}$:

$$\begin{aligned}\Delta(0,0) &= -86,05 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta(1,0) &= -87,52 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta(2,0) &= -88,0 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta(0,1_i) &= -88,87 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta(1,1_i) &= -89,89 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

La différence $\Delta(\alpha) - \Delta(00)$ varie entre $1,47 \text{ cm}^{-1}$ et $3,84 \text{ cm}^{-1}$: c'est une perturbation petite de l'énergie de la transition $|00\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$.

Remarque 1 - Si au lieu de construire une matrice M_{kl} sur les états corrects $|K\rangle, |l\rangle, \dots$ qui diagonalisent le 1^{er} ordre, nous avons utilisé la matrice analogue M_{ij} ($|i\rangle, |j\rangle$ états de base tels que $\tilde{1}, \tilde{2}, \dots$), le résultat du calcul demeurerait le même, / s'explique ceci par la structure particulière de la perturbation, notamment parce que :

- jusqu'au 2^e ordre inclus, il n'y a pas de termes croisés $J_\alpha \cdot J_\beta$,
- la transformation unitaire qui diagonalise la perturbation $J_2 J'_2$ seule, diagonalise en même temps J_1 .

Remarque 2 - Nous n'obtenons pas la levée de la dégénérescence de tous les modes. Par exemple : $E_{d_{xz}} = E_{d_{yz}}$ et $E_{p_x} = E_{p_y}$. Nous aurons l'occasion (chapitre XIV) de constater cette levée de dégénérescence par des termes d'échange différents, d'ordre plus élevé mais compatibles avec la symétrie du cristal. Par exemple, le couplage

antisymétrique $\vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ sépare les modes d_+ et d_- . La symétrie C_{2h} permet aussi deux constantes d'échange entre Ni et Mn deuxièmes voisins (chapitre VIII). Cet effet lève la dégénérescence p_+ , p_- . On arrive ainsi à retrouver tous les états prévus par la théorie des groupes.

5. Résultats numériques du calcul de perturbation.

a) Paramètres et données.

- Le calcul dispose de deux paramètres : les échanges Ni-Mn entre 2^e voisins et entre 1^{er}s voisins.

- Tous les autres échanges sont connus : $J_{2\text{Mn-Mn}} = -1,22 \text{ cm}^{-1}$,
 $J_{1\text{Mn-Mn}} = 0,22 \text{ cm}^{-1}$,

ainsi que les paramètres d'anisotropie : $D = 4,05 \text{ cm}^{-1}$,

$g\beta H_A = 0,774 \text{ cm}^{-1}$,

et les facteurs de Landé : $g_{\text{Mn}} = 2,002$ et $g_{\text{Ni}} = 2,33$.

b) Essais d'ajustement avec un seul échange.

Le calcul le plus simple correspond à un seul échange entre le Ni^{2+} et ses 2^e voisins. On ajuste la valeur de J'_2 au mode s_0 par exemple, c'est le mode le plus simple, et il est connu avec précision.

On trouve :

$$E_{s_0} = 120,4 \text{ cm}^{-1} \rightarrow J'_2 = -3,12 \text{ cm}^{-1} \text{ si } J'_1 = 0.$$

On en déduit :

Mode	Valeur calculée	Valeur expérimentale
s_0^2	252,8 cm^{-1}	254,1 $\pm$ 0,1 cm^{-1}
s_1	39,7	
p_x, p_y (ou $p_{\pm}$)	48,3	
p_z	50,6	
d_{xy}	50,7	
d_{xz}, d_{yz} (ou $d_{\pm}$)	52,8	
f	53,6	

Mode	Valeur calculée	Valeur expérimentale
$s_0 s_1$	157,2 cm^{-1}	
$s_0 p_{x,y}$	161,5	
$s_0 p_z$	163,7	
$s_0 d_{xy}$	163,9	164,5 $\pm$ 0,5 cm^{-1}
$s_0 d_{xz,yz}$	166,1	167,0 $\pm$ 0,5
$s_0 f$	166,9	167,8 $\pm$ 0,2

On constate : 1) un très bon accord à 0,5 cm^{-1} près, pour les énergies des modes de paire, sous réserve des identifications des raies avec les modes correspondants par les règles de sélection, 2) un écart significatif (1,3 cm^{-1}) pour l'énergie du mode s_0^2 .

A titre de comparaison, J'_2 obtenu par le modèle d'Ising est :

$$J'_{2\text{Ising}} = -3,09 \text{ cm}^{-1}, \text{ soit } 1\% \text{ de moins.}$$

Les énergies des modes s_0 et s_0^2 sont diminuées de 1%. Les écarts respectifs avec les mesures sont alors :

$$\Delta E_{s_0} \sim 1,2 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta E_{s_0^2} \sim 3,8 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta E_{\text{paire}} \sim 1,5 \text{ cm}^{-1}.$$

c) Calculs avec deux échanges.

On ajuste simultanément les énergies E_{s_0} et $E_{s_0^2}$ au moyen des paramètres J'_2 et J'_1 .

$E_{s_0} = 120,4 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$	$J'_2 = -3,47 \text{ cm}^{-1}$
$E_{s_0^2} = 254,1 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$	$J'_1 = -1,41 \text{ cm}^{-1}$

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Mode	Valeur expérimentale	Valeur calculée
s_1		40,7 cm^{-1}
p_x, p_z (ou p_+, p_-)		50,6
p_z		52,8
d_{xy}		52,9
d_{xz}, d_{yz} (ou d_+, d_-)		55,1
f		55,9
$s_0 s_1$		157,7
$s_0 p_x, s_0 p_y$		162,0
$s_0 p_z$		164,3
$s_0 d_{xy}$	$164,5 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$	164,6
$s_0 d_{xz}, s_0 d_{yz}$	$167,0 \pm 0,5$	166,7
$s_0 f$	$167,8 \pm 0,2$	167,6
$g_f - g_{s_0}$	$-2,34 \pm 0,04$	-2,33
$g_{s_0}^2 - g_{s_0}$	$2,33 \pm 0,04$	2,29
$g_{s_0} f - g_{s_0}$	$ 0,44 \pm 0,15 $	0,33

Remarque - Ce calcul ne correspond pas au meilleur ajustement possible par minimisation de l'écart quadratique moyen. Les résultats viennent d'un ajustement à deux données seulement (E_{s_0} et $E_{s_0}^2$) sur cinq disponibles pour les énergies et trois pour les facteurs de Landé.

d) Précision des résultats.

En supposant que les approximations du modèle utilisé conduisent à des erreurs négligeables, nous devons considérer que la valeur de J_1' résulte d'un écart de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ entre la mesure et le calcul de $E_{s_0}^2$ pour $J_1' = 0$. $E_{s_0}^2$ est mesuré à $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ près, soit $\Delta E = 0,2 \text{ cm}^{-1}$ et une erreur sur J_1' de $\pm 10\%$.

Outre les erreurs de troncation au 2^e ordre, on commet des erreurs supplémentaires : 1) en estimant l'anisotropie dipolaire également en perturbation au 2^e ordre, 2) en négligeant les effets

de concentration des modes de paire. J'_1 et J'_2 sont déterminés par s_0 et s_0^2 pour lesquels ils sont absolument négligeables. De toute façon, les effets de concentration ne semblent notables que dans les perovskites.

Ces causes font qu'il ne semble pas possible d'affirmer une valeur de J'_1 à mieux de 30% près soit

$$J'_1 = -1,4 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1} \quad .$$

La précision de J'_2 est meilleure. En fait, nous avons remarqué que le paramètre important dans les calculs est $-40J'_2 + 10J'_1$. La mesure de E_{S_0} le détermine à quelques % près à peine. Donc : $\Delta J'_2 \sim \frac{1}{4} \Delta J'_1$.

$$J'_2 = -3,45 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$$

Conclusions :

1) L'accord entre les valeurs expérimentales et calculées semble excellent : il reste cependant à prouver les identifications des raies observées, par une comparaison avec les règles de sélection.

2) Cet accord exige une valeur importante de l'échange entre 1ers voisins Ni et Mn : $J'_1 = -1,4 \text{ cm}^{-1}$ alors que $J_2 = -1,2 \text{ cm}^{-1}$ et $J_1 = 0,2 \text{ cm}^{-1}$.

3) Les valeurs des facteurs de Landé restent très voisines de celles du modèle d'Ising.

4) Ces résultats, énergies et g facteurs, confirment que le couplage Ni-Mn avec les deuxièmes voisins est antiferromagnétique comme dans le cristal pur.

6. Energies des modes d'impureté du Ni^{2+} dans KMnF_3 et RbMnF_3 .

La méthode de perturbation se transpose facilement aux perovskites dopées au Ni^{2+} . Les 1ers voisins sont ici sur des sous-réseaux opposés et interagissent antiferromagnétiquement. Les 2è voisins sont sur le même sous-réseau. Dans les cristaux purs, l'échange entre 2è voisins reste faible. L'anisotropie joue un rôle négligeable à cause de la structure cubique. Enfin, il y a $z = 6$ voisins couplés par l'échange entre sous-réseaux contre 8 pour les perovskites. Ces simplifications se traduisent par un calcul de perturbation beaucoup plus court.

Les constantes d'échange du cristal pur sont connues avec une précision médiocre. Par exemple, dans RbMnF_3 : $J_2 \sim 0 \text{ cm}^{-1}$ avec $|\Delta J_2/J_1| \sim 7\%$.

Il ne subsiste qu'un seul mode observé en Raman alors que la présence des phonons rend l'absorption infrarouge impraticable. On ne peut effectuer de mesures sous champ magnétique parce que le champ critique de basculement ("spin flop") est faible ($\sim 10^4 \text{ G}$). Le petit nombre et l'imprécision des résultats expérimentaux rendent plus difficiles des calculs sûrs des constantes d'échange.

Les détails du calcul sont donnés à l'Appendice C.

Les tableaux VIII et IX résument les résultats.

7. Effets de concentrations.

Dans MnF_2 , le seul effet observé en diffusion Raman est un délacement possible très faible des magnons intrinsèques de $0,4 \text{ cm}^{-1} \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ entre un cristal pur et un cristal dopé à 0,4% (de $98,18 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour $x_{\text{Ni}} = 0\%$, à $98,33 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour $x = 0,15\%$, et $98,59 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour $x = 0,45\%$). Nous n'avons pas observé d'effet sur les modes d'impuretés, notamment parce que nous n'avons pas une gamme suffisante de concentrations.

Tableau VIII

$\text{RbMnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ - Paramètres inconnus J'_1, J'_2 .

Données : $J_1 = -2,32 \pm 0,21 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 0,0 \pm 0,14 \text{ cm}^{-1}$

Modes	Expériences (cm^{-1})	Fonctions de Green* $J'_2=0, J_2=0$	Résultats des calculs (cm^{-1})		
			Perturb. $J'_2=0$ $J_2=0$	Perturb. $J'_2 \neq 0$ $J_2=0$	Perturb. $J'_2 \neq 0$ $J_2 = -0,065 \text{ cm}^{-1}$
s_o	$238,0 \pm 0,2$	(238,0)	(238,0)	(238,0)	(238,0)
s_o^2	$486,9 \pm 0,3$	489,1	489,5	(486,9)	(486,9)
$s_o d$	$292,1 \pm 0,5$	293,2	294,0	294,9	290,9
Constantes d'échange					
J'_1		-8,18	-8,09	-7,40	-7,40
J'_2				0,34	0,35

*Thorpe, Réf. [95][96]

Les valeurs entre parenthèses indiquent des données expérimentales utilisées pour calculer J'_1 ou J'_2 .

Remarque -

- Le calcul de perturbation permet en tenant compte de deux échanges J'_1 et J'_2 d'encadrer la valeur du mode $s_o d$ en variant J_2 bien en deçà des erreurs expérimentales.

- Aucune méthode à un paramètre ne donne des énergies très correctes. Les écarts restent de l'ordre de $\Delta E > 2 \text{ cm}^{-1}$ pour s_o^2 , soit 20% de celui du modèle d'Ising pour lequel $E_{s_o^2} = 2E_{s_o} = 60 J'$, soit 476 cm^{-1} .

- La méthode de Thorpe permet le calcul de profils de raies. Nous la discuterons par la suite.

Tableau IX

$\text{KMnF}_3:\text{Ni}$ - Paramètres inconnus J'_1, J'_2 .

Données : $J_1 = -2,64 \pm 0,28 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -0,076 \pm 0,014 \text{ cm}^{-1}$

Modes	Expériences (cm^{-1})	Résultats des calculs (cm^{-1})		
		Fonctions de Green* $J'_1=0, J'_2=0$	Perturb. $J'_2=0,$ $J_2=0$	Perturb. $J'_2 \neq 0,$ $J_2 = -0,076$
s_o	$255,7 \pm 0,3$	(255,9)	(255,9)	(255,9)
s_o^2	$523,9 \pm 0,4$	525,9	525,9	(524,0)
$s_o d$	$313,5 \pm 0,5$	315,0	319,6	315,5
Echange				
J'_1		-8,82	-8,69	-8,11
J'_2				0,3

*Thorpe, Réf. [95][96]

Les valeurs entre parenthèses indiquent des données expérimentales utilisées pour calculer J'_1 et J'_2 .

Remarque

- Les énergies calculées restent systématiquement plus élevées que les valeurs expérimentales.

- Le modèle d'Ising prévoit $E_{so2} = 2E_{so} = 5,118$,
soit $E_{so2} \text{ Ising} - E_{so2} \text{ Exp.} = 12,1 \text{ cm}^{-1}$.

L'écart résiduel après perturbation ou fonction de Green à un paramètre est : $\Delta E = 2 \text{ cm}^{-1}$.

Sur les fluorures perovskites, on signale en diffusion Raman des effets notables [94]. Les meilleures mesures ont trait à RbMnF_3 où les déplacements sont linéaires en fonction du dopage pour des concentrations de l'ordre de 1% : $\partial E_c / \partial C = 2,3 \text{ cm}^{-1} (\% \text{ Ni})^{-1}$, E_c : énergie des modes du continuum.

Quant au mode de paire s_d , on mesure un déplacement :

$$\partial E_B / \partial C = 4,4 \text{ cm}^{-1} (\% \text{ Ni})^{-1}, E_B : \text{énergie des états localisés.}$$

Pour KMnF_3 , on ne peut que donner la valeur extrapolée à concentration nulle : $E_{s_d} \simeq 313,5 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

$C \rightarrow 0$

Le modèle d'Ising permet de relier les déplacements moyens des magnons du spectre continu et ceux des modes d'impureté. On peut calculer individuellement $(\partial E_c / \partial C)_{\text{Ising}}$ et $(\partial E_B / \partial C)_{\text{Ising}}$. Les valeurs calculées ont le bon signe mais leur ordre de grandeur est inférieur d'un facteur 10 aux valeurs mesurées. Cette approximation est donc inacceptable. Si l'on admet cependant, ce qui paraît assez raisonnable, que le modèle d'Ising donne une estimation plus justifiée de l'énergie moyenne, on obtient la relation :

$$\frac{\partial E_c}{\partial C} + 2(E_B - E_c) = \left(\frac{\partial E_M}{\partial C} \right)_{\text{Ising}}.$$

Les paramètres expérimentaux fournissent alors :

$$(\partial E_M / \partial C)_{\text{expé}} = 5,5 \text{ cm}^{-1} (\% \text{ Ni})^{-1},$$

alors que

$$(\partial E_M / \partial C)_{\text{Ising}} = 3,8 \text{ cm}^{-1} (\% \text{ Ni})^{-1}.$$

Une explication satisfaisante de ces effets reste à élaborer.

Chapitre VIII

ETUDE CRITIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous repoussons à plus tard une discussion de la méthode de perturbation, pour pouvoir comparer plus facilement les différents traitements des modes d'impuretés (méthode de perturbation et formalismes d'ondes de spins et de fonctions de Green), et pour pouvoir auparavant compléter l'étude des résultats, notamment par l'identification des modes. Il ne suffit pas que le calcul des niveaux prédise l'observation de raies correspondant à des modes de symétries données, mais il faut aussi montrer la validité de ces attributions, par les règles de sélection qui se déduisent des mécanismes d'interaction.

Les points les plus délicats portent sur l'attribution des modes de paire et sur l'absence du mode s_0 en diffusion Raman et infrarouge. Nous examinerons aussi des points complémentaires et particuliers à $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ concernant la complication possible de l'échange entre 2^è voisins, et l'existence de modes d'impureté par échange entre 1^{ers} voisins.

1. Identification des modes par les règles de sélection. Comparaison avec les énergies.

Les règles de sélection jouent un rôle essentiel dans l'identification des modes parce qu'elles prédisent les transitions permises indépendamment de la connaissance des niveaux d'énergie. Nous avons donné des attributions de mode dans les résultats du calcul des énergies (chapitre VII). Nous allons vérifier qu'elles sont compatibles avec les règles de sélection obtenues auparavant (chapitre VI).

Les modes s_0 et s_0^2 , observés en fluorescence [6] correspondent aux transitions dipolaires magnétiques ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$. Les sous-niveaux $|-1\rangle$ et $|+1\rangle$, observés en polarisations axiale et π , et le sous-niveau $|0\rangle$ en polarisation σ , sont associés aux transitions vers l'état fondamental $|F\rangle$ et les niveaux $|s_0^2\rangle$ et $|s_0\rangle$. Dans l'état fondamental les trois états de composante $S_z = -1, 0, +1$ sont associés à deux sortes de représentation $\Gamma(S^z = \pm 1)$ et $\Gamma(S^z = 0)$. On vérifie facilement que si l'une est permise en polarisation $H//z$ l'autre^{le} devient pour $H \perp c$. Si les transitions vers $|F\rangle$ et $|s_0^2\rangle$ sont vues en polarisations α et π , il faut prévoir la transition vers $|s_0\rangle$ en polarisation σ : c'est ce que l'on observe (Fig. 30).

Les raies Raman [91,92] correspondent aux énergies des modes $s_0 d_{xy}$ et $s_0 d_{xz,yz}$. Un processus doublement dipolaire électrique paraît le mécanisme le plus efficace : seuls sont alors actifs les modes $s_0 d$. Le mode d'énergie la plus élevée, vu en polarisations zx, zy , ne peut être que $s_0 d_{xz,yz}$ et le mode le plus bas observé dans les spectres xy, xx est $s_0 d_{xy}$. Nous retrouvons les niveaux d'énergie dans l'ordre donné par l'expérience.

L'absorption infrarouge [92] présente un problème intéressant. On voit le mode de paire en polarisation $E//c$ seulement, sans pouvoir en préciser la polarisation de façon sûre, à cause des absorptions parasites de phonon pour $E \perp c$. On ne peut exclure a priori une absorption dipolaire magnétique, mais nous ne connaissons pas un mécanisme aussi efficace que le processus dipolaire électrique présent : nous écartons l'hypothèse dipolaire magnétique. Une raie dipolaire électrique nécessite un mode $s_0 p_z$ ou $s_0 f$. Les énergies de ces deux modes diffèrent de $3,5 \text{ cm}^{-1}$. Les approximations des calculs, par exemple les effets d'anisotropie négligés en partie, peuvent réduire l'écart de $0,5-1 \text{ cm}^{-1}$ mais sans modifier l'ordre des niveaux : $s_1 < p_{x,y} < p_z < d_{xy} < d_{xz,yz} < f$. Il faut un effet important pour déplacer le mode $s_0 p_z$ à plus de 3 cm^{-1} au-dessus du mode $s_0 d_{xy}$: rien dans la simplicité du système $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ ne permet

une telle hypothèse.

L'étude des mécanismes [71,74], sans permettre de trancher en faveur de l'un ou l'autre de manière décisive, montre que le mode s_0f s'accorde particulièrement avec la modulation de l'échange par les phonons [74], plutôt qu'avec un processus d'échange dans un état électronique excité [71]. Un autre argument milite en faveur de l'identification s_0f de la raie infrarouge : sa faible largeur comparée à celle des raies Raman. Les études dans une approximation d'ondes de spin permettent d'évaluer le profil des modes de paire [96] que ne donne pas le calcul de perturbation. On sait, dans un problème formellement voisin, calculer le profil des bandes satellites à un magnon des raies d'exciton [22]. Il est d'autant moins large que le magnon a une énergie plus élevée. Le mode f est ainsi plus étroit qu'un mode d , lui-même moins large qu'un mode p , etc. La largeur à mi-hauteur d'un mode à l'autre peut différer d'un facteur supérieur à 5 pour les modes s_1 et f [22,109]. On s'attend à des résultats semblables pour les modes de couche et les modes de paire avec des magnons d'impureté. De fait, la théorie de Thorpe [96] prévoit un mode de paire s_0f deux fois moins large à mi-hauteur qu'un mode s_0d .

Pour ces trois raisons : énergie, largeur de raie et règles de sélection, la raie d'absorption observée doit donc être s_0f .

Les règles de sélection pour les structures cubiques $RbMnF_3:Ni$ et $KMnF_3:Ni$ jouent un rôle plus académique parce que : 1) on ne peut pas préciser la polarisation de la fluorescence, 2) il n'y a pas de mode infrarouge observable, 3) un seul mode est observé en Raman pour tous les spectres (il ne peut guère correspondre qu'à s_0d).

2. Absence du mode s_0 et des modes de couche en infrarouge et en Raman.

Les transitions vers le mode s_0 et les modes de couche s_1 et d sont permises en absorption infrarouge par les processus dipolaires magnétiques. On peut noter l'analogie du processus avec l'absorption de résonance antiferromagnétique du cristal pur. Or on n'observe pas les transitions s_0 , s_1 , d , malgré une recherche attentive. Pour le mode s_0 , nous pouvons chercher à évaluer la force d'oscillateur et la comparer à la limite donnée par les expériences. Pour des cristaux de quelques mm d'épaisseur, on peut observer des variations d'absorption de l'ordre de 10% avec certitude, donc des absorptions intégrées $\int \alpha(\nu) d\nu \sim 0,5 \text{ cm}^{-2}$ typiquement avec des largeurs de raies de l'ordre de 1 cm^{-1} . On déduit les forces d'oscillateur par la relation [112]

$$f = \frac{mc^2 n}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \simeq \frac{1,2 \times 10^{12} n}{N} \int \alpha(\nu) d\nu \sim 6 \times 10^{-9},$$

N : nombre d'ions par unité de volume,

n : indice de réfraction,

$\alpha(\nu)$: coefficient d'absorption en cm^{-1} .

La force d'oscillateur d'une transition dipolaire magnétique [10] avec un moment dipolaire de transition $\vec{M}$ est

$$f = \frac{hcn}{2mc} |\vec{M}|^2 \simeq 2 \times 10^{-10} \sigma |\vec{M}|^2,$$

σ : énergie de la transition exprimée en cm^{-1} ,

M , exprimé en unités $\mu_B \sim 1$.

Soit $f_{\text{cal}} \sim 2 \times 10^{-8}$.

On prévoit une force d'oscillateur de 10^{-8} - 10^{-7} quand la limite observable est $\sim 10^{-8}$ - 10^{-9} . Cette estimation est approchée sans être trop grossière et la force d'oscillateur réelle devrait au plus différer de f_{cal} d'un facteur de quelques unités.

Les modes s_0 et les modes de couche sont aussi absents en diffusion Raman. On ne sait pas estimer correctement le rapport des intensités des modes de paire et du mode s_0 (ou des modes de couche). Nous verrons plus tard que le mode s_0 s'observe dans $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$. Nous pouvons comparer l'effet d'une transition analogue sur le Ni^{2+} ou le Mn^{2+} . Dans l'ion Co^{2+} le couplage spin-orbite a des éléments de matrice dans l'état fondamental 4T_1 en champ cubique. Pour le Ni^{2+} ce n'est pas le cas à cause du blocage du moment orbital dans 3A_2 . La transition requiert alors un processus du 3^e ordre et sa probabilité est réduite d'un facteur : $I_{\text{Ni}}/I_{\text{Co}} \sim (\lambda/\Delta)^2$ (λ : couplage spin-orbite, Δ : énergie des états excités).

Pour le Ni^{2+} : $\lambda \sim 300 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Quant à Mn^{2+} (mode de couche) : $\lambda \sim 300 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta \sim 10^5$.

On trouve :

$$I_{\text{Mn}^{2+}} / I_{\text{Ni}^{2+}} / I_{\text{Co}^{2+}} \sim 10^{-5}-10^{-6} / 10^{-3}-10^{-4} / 1 .$$

Etant donné les résultats expérimentaux sur $\text{MnF}_2:\text{Co}$, la transition s_0 du Ni^{2+} dans MnF_2 reste au-dessous du seuil observable.

3 . Echange entre l'impureté et ses deuxièmes voisins dans MnF_2 .

Les deux sites M^{2+} de la structure rutile diffèrent par les environnements d'anions F^- dont les orientations se déduisent l'une de l'autre par une rotation C_4^Z ($\frac{\pi}{2}$ d'axe $\langle 001 \rangle$). Si les deux sites sont occupés par des cations différents, on a deux trajets différents de superéchange $A^{2+}-F^--B^{2+}$.

L'impureté peut donc avoir deux échanges distincts avec les voisins de type I (sites 1, 2, 3, 4) et avec ceux du type II (sites 5, 6, 7, 8). Notons-les : $J'_{2,I} = J'_I = J'(1+\varepsilon)$ et $J'_{2,II} = J'_{II} = J'(1-\varepsilon)$. Nous négligeons désormais les effets d'échange entre 1ers voisins. Calculons l'effet de la perturbation ε sur les modes d'impureté.

Etat fondamental $|F\rangle$ et modes $|s_0\rangle$ et $|s_0^2\rangle$.

On pourrait a priori penser que $(E_{s_0}^2/2E_{s_0})-1 = \delta$ diffère de 0 en raison de l'inégalité de J'_I et J'_{II} , mais nous avons vu que le calcul de perturbation au 2^e ordre avec une seule constante d'échange en rend bien compte. Par contre, lorsque ε varie entre des limites raisonnables ($0 < \varepsilon < 0,1$), l'effet propre de cette variation sur δ est négligeable. La perturbation liée à ε intervient surtout par un terme de couplage du 2^e ordre entre les états (1,1) et les états (0,0) et (2,2). Ceci provoque un déplacement $\Delta E_{s_0}^2 \sim 4 \varepsilon^2$, soit $\varepsilon = 0,1$, $\Delta \varepsilon \sim 4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

En conclusion : 1) il est inutile de faire appel à deux échanges J'_I et J'_{II} pour rendre compte de la valeur non nulle de δ ;

2) l'existence d'une différence entre J'_I et J'_{II} a un effet négligeable sur δ .

Les modes de paire : dans le cas du Ni^{2+} ($S = 1$), les 8 modes d'Ising restent dégénérés. Pour $\varepsilon = 0$, nous avons construit une matrice de perturbation 8×8 sur les 8 états de site $\tilde{1}, \tilde{2}, \dots, \tilde{8}$ de la forme :

$$4 \left\{ \begin{array}{c|c} \overbrace{f(D,A,C)}^4 & g(A,C) \\ \hline g(A,C) & f(D,A,C) \end{array} \right|$$

Nous avons donné le détail au chapitre VII. La matrice est réelle symétrique, tous les éléments diagonaux sont égaux à D calculé à une constante additive près. Les éléments non-diagonaux ne dépendent que deux coefficients A et C.

Pour $\varepsilon \neq 0$ chacune des sous-matrices 4×4 garde la même forme, on montre aisément que la matrice de perturbation s'écrit alors :

$$\begin{vmatrix} f(D_I, A_I, C_I) & | & g(A_{I-II}, C_{I-II}) \\ \hline g(A_{I-II}, C_{I-II}) & | & f(D_{II}, A_{II}, C_{II}) \end{vmatrix}$$

En principe A_I, C_I ne dépendent que de J'_I , A_{II} et C_{II} de J'_{II} , A_{I-II} et C_{I-II} de J'_I et J'_{II} . En fait, C est indépendant de ε , $C_I = C_{II} = C_{I-II}$. A dépend de ε , $A_I \sim A_0 + a\varepsilon$, $A_{II} \sim A_0 - a\varepsilon$, $A_{I-II} \sim A_0 + O(\varepsilon^2)$. Les éléments diagonaux dépendent de J'_I et J'_{II} à la fois, $D_{I,II} \simeq d_0 \pm d_1 \varepsilon \pm d_2 \varepsilon^2 \pm \dots \sim D \pm \delta\varepsilon$.

On vérifie aisément que les états propres $\varepsilon = 0$ se prolongent pour $\varepsilon \neq 0$ en présentant deux types de comportement :

1°) Les modes doublement dégénérés p_x, p_y et d_{xz}, d_{yz} sont profondément modifiés. On a 4 états propres qui sont exactement les combinaisons linéaires suivantes :

$$\tilde{p}_I = 4^{-1/2} (\tilde{1} + \tilde{2} - \tilde{3} - \tilde{4})$$

$$E_{\tilde{p}_I} = D_I - A_I + 2C_I$$

$$\tilde{p}_{II} = 4^{-1/2} (\tilde{5} + \tilde{6} - \tilde{7} - \tilde{8})$$

$$E_{\tilde{p}_{II}} = D_{II} - A_{II} + 2C_{II}$$

$$\tilde{d}_I = 4^{-1/2} (\tilde{1} - \tilde{2} + \tilde{3} - \tilde{4})$$

$$E_{\tilde{d}_I} = D_I - A_I - 4C_I$$

$$\tilde{d}_{II} = 4^{-1/2} (\tilde{5} - \tilde{6} + \tilde{7} - \tilde{8})$$

$$E_{\tilde{d}_{II}} = D_{II} - A_{II} - 4C_{II}$$

2°) Les modes s_1, d_{xy}, p_z et f se mélangent légèrement pour donner de nouveaux états propres de symétrie s et p_z :

$$\tilde{s}_\alpha = 2^{-1/2} (\alpha \tilde{s}_1 + \beta \tilde{d}_{xy})$$

$$\tilde{s}_\beta = 2^{-1/2} (-\beta \tilde{s}_1 + \alpha \tilde{d}_{xy})$$

$$\tilde{p}_{z,\alpha} = 2^{-1/2} (\gamma \tilde{p}_z + \delta \tilde{f})$$

$$\tilde{p}_{z,\beta} = 2^{-1/2} (-\delta \tilde{p}_z + \gamma \tilde{f})$$

Pour une perturbation ε petite, on trouve $\alpha \sim 1$, $\beta \ll \alpha$ et $\gamma \sim 1$, $\delta \ll 1$.

Pour calculer les nouveaux états propres et leurs énergies, par exemple dans le cas p_z, f , nous pouvons poser :

$$\tilde{p}_{z,\alpha} = \frac{a+b}{2} \tilde{p}_z + \frac{a-b}{2} \tilde{f} = a \tilde{I} + b \tilde{II}$$

avec $\tilde{I} = \tilde{1}-\tilde{2}-\tilde{3}+\tilde{4}$ et $\tilde{II} = \tilde{5}-\tilde{6}-\tilde{7}+\tilde{8}$.

(Rappelons que $\tilde{p}_z = 8^{-1/2}(\tilde{1}-\tilde{2}-\tilde{3}+\tilde{4}+\tilde{5}-\tilde{6}-\tilde{7}+\tilde{8})$ et $\tilde{f} = 8^{-1/2}(\tilde{1}-\tilde{2}-\tilde{3}+\tilde{4}-\tilde{5}+\tilde{6}+\tilde{7}-\tilde{8})$)

De

$$E_{p_z,\alpha} \tilde{p}_{z,\alpha} = H \tilde{p}_{z,\alpha}$$

on tire

$$E a = (D_I - A_I - 2C_I) a + 4C_{I-II} b,$$

$$E b = 4C_{I-II} a + (D_{II} - A_{II} - 2C_{II}) b,$$

soit

$$\frac{a}{b} = \frac{(\delta\varepsilon - A_I - 2C_I)a + 4C_{I-II}b}{4C_{I-II}a + (-\delta\varepsilon - A_{II} - 2C_{II})b}.$$

Application à $MnF_2:Ni$.

Après avoir négligé J_1 et J'_1 on prend $J_{Mn-Mn} = -1,22 \text{ cm}^{-1}$ et $J'_{Mn-Ni} = -3,11 \text{ cm}^{-1}$, on trouve :

$$\delta \sim +0,68 \varepsilon \text{ cm}^{-1},$$

$$C = -0,43 \text{ cm}^{-1},$$

$$A_{I,II} \sim -0,016 \mp 0,36 \varepsilon.$$

- Modes non-dégénérés pour $\varepsilon = 0$ ($\tilde{s}_1, \tilde{d}_{xy}, \tilde{p}_z, \tilde{f}$).

Le mélange des deux modes $\tilde{p}_z$ et $\tilde{f}$ et le déplacement des énergies sont insignifiants pour des valeurs raisonnables de ε . On trouve, par exemple :

$$\rho = \frac{a-b}{a+b} \sim 0,3 \varepsilon \quad \text{et} \quad \rho^2 \sim 0,1 \varepsilon^2$$

avec $\tilde{p}_{z,\alpha} \sim \tilde{p}_z + \rho \tilde{f}$ et $\tilde{p}_{z,\beta} \sim \tilde{f} - \rho \tilde{p}_z$.

On ne peut donc pas mesurer ε par absorption infrarouge.

On obtient des résultats similaires pour les modes $\tilde{s}_1$ et $\tilde{d}_{xy}$.

- Modes dégénérés pour $\varepsilon = 0$ (p_x et p_y , d_{xz} et d_{yz}).

La dégénérescence est levée et la séparation entre les modes vaut :

$$\Delta E = E_{\tilde{p}_I} - E_{\tilde{p}_{II}} = E_{\tilde{d}_I} - E_{\tilde{d}_{II}} \sim \varepsilon \text{ cm}^{-1}.$$

L'effet du premier ordre en ε reste faible. Ici encore, on n'obtient pas d'effet décelable pour des valeurs raisonnables de ε . (Les résultats de diffusion Raman ne révélant aucune séparation entre les modes d_+ , d_-). Ceci conduit à une limite supérieure pour ε ($\sim 0,3$) fort raisonnable.

Par ailleurs, les résultats obtenus par Butler et Jaccarino [106,107,108] en R.M.N. sur $\text{MnF}_2:X$ ($X : \text{V, Ni, Co, Fe}$) s'interprètent en terme d'un seul échange entre l'impureté et ses 2^è voisins, et ces auteurs n'ont pas besoin d'utiliser un $\varepsilon \neq 0$.

N.B.- Un calcul différent (Shiles et Hone [109]) donne une limite plus basse pour ε , $\varepsilon \sim 0,05-0,1$. Il semble cependant que certains modes normaux ($\tilde{s}_{\alpha,\beta}$ et $\tilde{p}_{z,\alpha}$ ou β) ne soient pas correctement calculés.

4 . L'échange entre l'impureté et ses premiers voisins dans MnF_2 .

L'échange Mn-Ni : J_1' est important, $J_1' \sim -1,4 \text{ cm}^{-1} (\pm 0,5 \text{ cm}^{-1})$. On peut donc avoir en principe des modes localisés avec des déviations de spin sur les deux 1^{ers} voisins aux sites α et β . Pour une déviation de spin, on peut construire un mode s et un mode $p_z = \hat{\alpha} + \hat{\beta}$ et $\hat{\alpha} - \hat{\beta}$. Dans notre modèle, ces modes ne sont pas couplés par une perturbation du 2^è ordre avec les modes de paire étudiés, mais avec les modes $|s_o\rangle$ et $|s_o^2\rangle$:

$$\begin{aligned} & \overline{(0,0,1)} \text{ couplé avec } (1,0,0) \\ & \overline{(1,0,1,...)} \text{ couplé avec } (2,0,0) \end{aligned} \quad \text{par } J_1' S_o^+ S_{\alpha,\beta}^-$$

Bien que leurs énergies soient voisines de celles des modes $(0,1,0,...)$ ou $(1,1,0,0,...)$, les modes de 1^{ers} voisins ne peuvent pas interagir de manière importante avec les modes de 2^è voisins.

Enfin, pour un mécanisme dipolaire électrique tel que $\pi S_i^+ S_j^-$, on ne peut pas créer un mode $(\overline{1}, \overline{0}, \overline{1}, \dots)$ à partir de l'état de Néel $(0, 0, 0, \dots)$. La transition doit tirer son intensité des déviations de spin dans l'état fondamental réel. Celles-ci sont petites : on ne s'attend donc, ni à observer ces modes de paire de 1ers voisins, ni à une interaction éventuelle des modes $(1, 1, 0, 0)$ avec eux.

5. Comparaison des résultats spectroscopiques avec d'autres techniques expérimentales.

Parallèlement aux études spectroscopiques, deux autres techniques ont fourni des résultats importants : 1) Jaccarino et Butler ont mesuré la R.M.N. de $\text{MnF}_2:\text{Ni}$; 2) Le Groupe de Chalk River (Holden et al.) a observé des modes d'impureté dans $\text{KMnF}_3:\text{Ni}$.

1°) R.M.N. de $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ sur les F^{19} : Butler et Jaccarino [106, 107, 108] mesurent l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ sur l'impureté et les sites voisins. Ils ne peuvent pas s'intéresser à la dynamique des déviations de spin et aux modes qu'elles engendrent, par contre ils mesurent un champ d'échange effectif qui permet d'atteindre les constantes d'échanges. Les valeurs trouvées pour $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$ sont les suivantes :

$$\text{R.M.N.} \quad J'_1 = -1,75 \text{ cm}^{-1}, \quad J'_2 = -3,0 \text{ cm}^{-1}.$$

Elles sont obtenues par comparaison du résultat expérimental $M(T)$ avec un calcul dans une approximation de champ moléculaire [25]. La précision de la mesure de résonance est très grande, mais l'interprétation des résultats - calcul du couplage hyperfin A notamment - permet difficilement de donner les constantes d'échange à mieux de 10% pour J'_2 et 20-30% pour J'_1 , soit $\Delta J'_2 \sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta J'_1 \sim 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Si nous comparons avec les valeurs spectroscopiques

$$J'_1 = -1,4 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}, \quad J'_2 = -3,45 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1},$$

déterminées avec une précision probablement supérieure, nous constatons que l'accord est très bon et que les deux types d'étude montrent l'importance de l'échange entre 1ers voisins.

2°) Diffusion inélastique de neutrons par des magnons localisés dans KMnF_3 :Ni.

Cette expérience réalisée par le Groupe de Chalk River [61] démontre avec élégance l'existence de modes magnétiques de couche. Holden et al. observent un groupe de modes non résolus et de dispersion faible à travers toute la zone de Brillouin, à l'énergie de magnons de bord de zone. Ils retrouvent également le mode s_0 à $257 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. C'est la seule observation des modes de couche signalée jusqu'ici, mais elle établit leur existence de façon péremptoire : tous les types de modes d'impureté prévus par la théorie ont été observés. En quelque sorte, ceci complète leur zoologie.

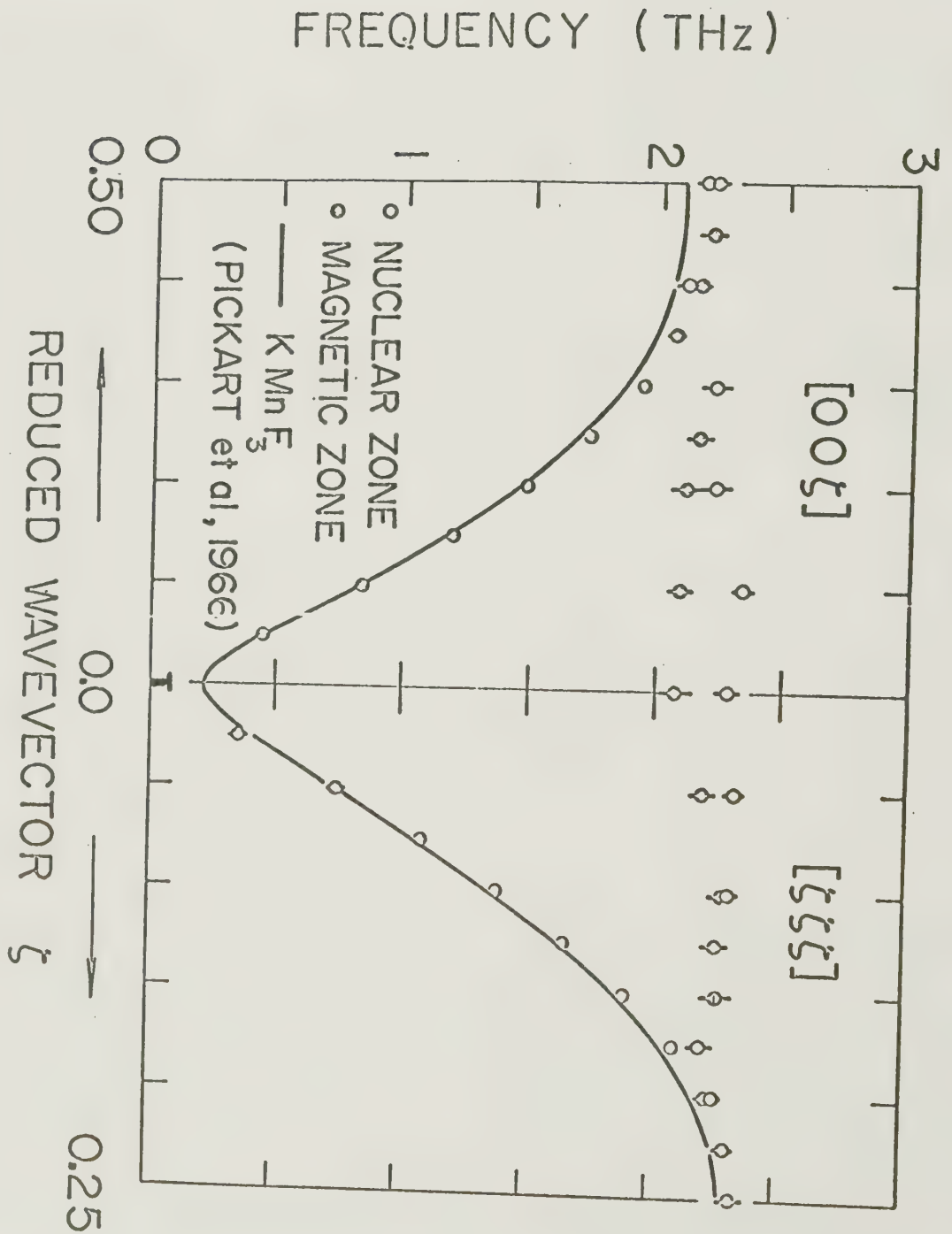


Fig. 46 - Diffusion inélastique des neutrons dans $KMnF_3:Ni$ d'après Holden et al. [61] - Observation de modes de couche qui se confondent avec les modes de bande au bord de la zone de Brillouin - Les divers types de modes de couche ne sont pas résolus.

Chapitre IX

CRITIQUE DES METHODES DE CALCULS

La méthode de perturbation au 2^e ordre permet d'obtenir simplement des résultats très complets. Nous essaierons d'en discuter la convergence et de la comparer aux techniques de fonction de Green.

1. Convergence de la méthode de perturbation.

Les termes transverses $-2J(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y)$ constituent une part importante de l'hamiltonien de Heisenberg $-2J(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z)$. Les traiter comme une perturbation du terme d'Ising $-2J(S_i^z S_j^z)$ constitue une approximation drastique et il faut étudier la convergence de la méthode pour la justifier. Or, même dans le cas simplifié d'un échange entre proches voisins de sous-réseaux opposés (2^e voisins dans MnF_2 et 1^{er}s voisins dans les perovskites), le calcul se complique très vite et nous n'avons pas une méthode qui calcule automatiquement les termes de la perturbation. Le calcul peut se faire au 2^e ordre, mais devient impraticable au 4^e ordre même pour les états les plus simples à évaluer : $|F\rangle$, $|s_o\rangle$ et $|s_o^2\rangle$. Nous ne pouvons pas connaître la rapidité de la convergence mais nous pouvons tenter de l'estimer, en comparant avec les résultats dans le cas des cristaux purs.

Divers auteurs ont calculé l'état fondamental antiferromagnétique dans cette optique : les calculs ont été menés jusqu'au 6^e ordre pour différentes structures, en faisant varier le spin S et le nombre de voisins couplés z [113,114,115,116]. Les résultats sont indiqués dans le Tableau X.

Tableau X

Perturbation de l'état fondamental dans un antiferromagnétique pur

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} -2J \{S_i^Z S_j^Z + (1-\gamma)(S_i^X S_j^X + S_i^Y S_j^Y)\}$$

$$E = E_0 + E_2 + E_4 + E_6 + \dots = JzNS^2 [1 + \epsilon_2 (1-\gamma)^2 + \epsilon_4 (1-\gamma)^4 + \epsilon_6 (1-\gamma)^6 + \dots]$$

Réseau	Spin	$\epsilon_2^{(a,b)}$	$\epsilon_4^{(a,b)}$
Chaîne linéaire $z = 2$	1/2	1	-0,2500
	1	0,3333	0,0426
	3/2	0,2000	0,0300
	5/2	0,1111	0,0185
Cubique simple $z = 6$	1/2	0,2000	-0,0007
	1	0,0909	0,0055
	3/2	0,0588	0,0045
	5/2	0,0345	0,0031
Cubique centré $z = 8$	1/2	0,1429	0,0049
	1	0,0667	0,0050
	3/2	0,0435	0,0037
	5/2	0,0256	0,0024

a) Arai et Goodman,

Phys. Rev. 155, 514
(1967).

b) Walker,

Proc. Int. Mag. Conf.
Nottingham
(Résumé seulement).

Bell Telephone Lab.
Memorandum (1964).

Note - Walker (communi-
cation privée) a calculé
 ϵ_6 dans certains cas
($z = 2, 6, 8$; $S = 1/2, 3/2, 5/2$).

Pour $z = 8, S = 5/2$
et $z = 6, S = 5/2$,
il obtient

$$\epsilon_6/\epsilon_4 \sim 1/4$$

On note une amélioration de la convergence quand la coordination z ou le spin S augmentent, mais on ne peut donner aucune règle générale valable à tous les ordres. Dans le cas le plus défavorable : la chaîne linéaire de spins $1/2$, la convergence des premiers termes reste appréciable. Les fluorures MnF_2 et RbMnF_3 ont des spins élevés $S = 5/2$ avec des coordinations z importantes, $z = 6$ pour la structure perovskite et $z = 8$ dans MnF_2 . Ils semblent donc devoir se prêter très bien à la méthode de perturbation qui donne comme prévu des résultats un peu meilleurs pour MnF_2 que pour KMnF_3 ou RbMnF_3 .

Dans l'étude des modes localisés nous voulons obtenir une énergie d'excitation, c'est-à-dire une différence entre l'état fondamental et un état excité. Nous calculons les différences entre les perturbations de ces états. Les déplacements des niveaux sont importants et dépendent du nombre de paires de spins mis en jeu à l'ordre de perturbation calculé. Ainsi pour MnF_2 au 2^e ordre avec les modes considérés, il faut inclure 4 couches voisines autour de l'impureté et on trouve des déplacements de l'ordre de 90 cm^{-1} : c'est énorme, mais ces déplacements du 2^e ordre sont les mêmes à 1 ou 2% près environ pour l'état fondamental et l'état excité. La perturbation modifie donc l'énergie d'Ising de la transition de quantités de l'ordre de quelques % seulement. On pourrait avoir confiance dans la convergence de la méthode si le calcul à des ordres plus élevés pouvait donner des résultats comparables, il est malheureusement infaisable. Notons qu'il ne suffit pas d'établir la convergence pour que les premiers termes du développement donnent une valeur approchée correcte.

Sans pouvoir affirmer la convergence de la perturbation, ces remarques cherchent seulement à indiquer qu'elle peut fournir un résultat acceptable. Les résultats numériques du calcul justifient la confiance que nous avons dans cette approche très simple et par là même adaptable à des systèmes avec un échange complexe (cas de l'impureté Co^{2+}).

Remarque - Il a été suggéré de modifier cette méthode en utilisant le formalisme de Brillouin-Wigner au lieu de celui de Rayleigh-Schrodinger [117], c'est-à-dire en calculant les perturbations de l'énergie en fonction de l'énergie perturbée et non pas de l'énergie initiale non perturbée. Cette méthode a l'avantage d'une convergence plus rapide en principe mais il faut que la correction de l'énergie non perturbée reste faible ; or le problème posé fait intervenir N spins, $N \rightarrow \infty$ avec l'ordre de perturbation et il en est de même du déplacement absolu des niveaux, proportionnel à N . Pour éviter une convergence fallacieuse [118] le calcul ne peut s'appliquer qu'à un groupe de spins ("cluster") limité à l'impureté Ni^{2+} et ses proches voisins Mn^{2+} qui lui sont couplés directement (2^e couche), les spins étudiés étant plongés dans le champ moléculaire du reste du cristal. Cette méthode néglige l'effet de perturbation des proches voisins sur les couches 3 ou 4, et ne donne pas un résultat correct de la perturbation au 2^e ordre. Elle ne donne un bon résultat que si la perturbation reste localisée sur l'impureté et ses voisins ; ce n'est qu'approché pour les modes $|s_0\rangle$ et $|s_0^2\rangle$ et c'est incorrect pour les modes de paire. Les résultats numériques présentés par Oseroff [117] sont en accord avec les expériences mais il semble que le calcul proposé introduise des paramètres supplémentaires. Par exemple, les constantes d'échange du cristal pur qu'il emploie ne sont pas données par l'analyse de la diffusion des neutrons mais ajustées aux résultats d'absorption IR et de diffusion Raman réinterprétés dans un modèle de champ moléculaire (on sait pourtant qu'une théorie d'onde de spin donne un résultat excellent en permettant d'interpréter l'énergie et la forme des raies [70]).

2. Comparaison des divers traitements des magnons localisés du Ni^{2+} dans les sels manganéux.

Les traitements de perturbation [91] et l'approche par les techniques de fonctions de Green [95] ont été proposés simultanément et indépendamment pour les modes de magnon localisés sur l'ion Ni^{2+} . La deuxième approche se rattache à des études antérieures des modes de couche qu'elle complète. Par ailleurs, la variante Brillouin-Wigner du traitement de perturbation, proposée [117] par la suite, ne modifie en rien les résultats acquis (cf. paragraphe précédent).

a) Les résultats de la méthode de perturbation "normale", en utilisant le développement de Rayleigh-Schrodinger, ont fait l'objet d'un long exposé sur lequel nous ne revenons pas : la méthode est simple et souple ; elle rend compte des énergies et des facteurs de Landé de tous les niveaux observés. La méthode souffre de ne pouvoir estimer sa convergence.

b) Les techniques de fonctions de Green fournissent une approche différente. On sait traiter les modes à une déviation de spin dans un formalisme d'ondes de spin. L'emploi des fonctions de Green permet de tenir compte en principe de la perturbation à tous les ordres. Les difficultés tiennent à la transformation de Holstein-Primakoff et à sa linéarisation pour obtenir un hamiltonien quadratique. L'évaluation numérique présente des difficultés et on ne calcule en général que le cas le plus simple avec une seule constante d'échange entre 2^e voisins dans la structure rutile. Ce calcul permet : 1) l'évaluation des énergies des modes de couche et du mode s_1 ; 2) le calcul du profil des raies des modes s_1 , p, d et f.

Thorpe a transposé cette méthode au cas des modes de paire de l'impureté Ni^{2+} . Sa théorie repose sur l'observation suivante :

l'impureté Ni^{2+} agit comme s'il y avait une lacune (c'est-à-dire un défaut non-magnétique) quand le réseau contient une excitation s_0 . Ceci ramène le cas des modes de paire du Ni^{2+} à celui des modes de couche autour d'une lacune. La méthode se justifie parce qu'une telle excitation correspond à 93% de déviations de spin sur l'impureté et 7% sur les autres sites du réseau. Bien entendu, elle n'est valable que pour un bon spin $S = 1$. La théorie ne tient compte que d'un seul échange Ni-Mn. Elle donne par contre les énergies des modes de paire et leur profil avec précision.

L'approximation linéaire des ondes de spin

$$s_j^+ = b_j^+ (2S - b_j^- b_j^+)^{1/2} \approx (2S)^{1/2} b_j^+$$

est brutale avec un spin $S = 1$, car on ne peut avoir plus de deux déviations de spin sur le site du Ni^{2+} . Enfin, la méthode ne permet pas le calcul du mode s_0 .

L'approche par les ondes de spin présente l'avantage de traiter correctement les modes de couche parce que la méthode converge. Elle permet d'évaluer le profil des raies des modes d'impureté. Elle pêche par manque de généralité et il semble improbable qu'on puisse traiter un système plus compliqué, par exemple en incluant les échanges entre 1ers voisins ou en attaquant des impuretés comme l'ion Co^{2+} .

c) Localisation des modes de magnons.

L'écart des facteurs de Landé de leurs valeurs d'Ising mesure la diffusion des déviations de spin loin de l'impureté, c'est-à-dire la délocalisation du magnon d'impureté. Par exemple, pour le mode s_0 on a une excitation entre un niveau initial fondamental $|F\rangle$ et un niveau final $|s_0\rangle$. Dans le modèle d'Ising, $|s_0\rangle = |\varepsilon, 0, \dots\rangle$, $g|s_0\rangle = g'$ ($g' : g_{\text{imp}}$). Dans le cas réel d'un échange de Heisenberg, nous trouvons : $|s_0\rangle = |1, 0, \dots\rangle + \alpha |0, 1, \dots\rangle + \text{et}$

En se limitant aux premiers termes, on trouve par exemple :

$$(1+\alpha^2) g_{|s_0\rangle} = g' + \alpha^2 g \quad \text{soit} \quad g_{|s_0\rangle} = g' + \frac{\alpha^2}{1+\alpha^2} (g-g') .$$

En toute rigueur, les corrections "+ etc." ne sont pas négligeables et il faut calculer les différences des éléments de matrice de $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = \sum_i \vec{g}_i \beta \vec{H} \vec{S}_i$ entre l'état initial et l'état final ($|F\rangle$ et $|s_0\rangle$ pour le mode s_0). Pour tout mode d'impureté u , on trouve ainsi des relations du type :

$$g_u = g_{\text{Ising}} + \delta (g-g') .$$

1°) Par la méthode de fonctions de Green, Thorpe [83] relie la renormalisation des facteurs de Landé aux paramètres z , S , S' :

$$g_{s_0} = g' - (g-g') \frac{S'}{zS-S'} ,$$

$$g_{s_0\alpha} = g_{s_0} - g \quad , \quad s_0\alpha : \text{mode de paire.}$$

Dans ce cadre, le mode de paire ne peut pas avoir d'amplitude sur l'impureté, constituée par une lacune de spin. La renormalisation reste faible. Pour $S = 5/2$, $S' = 1$ et $z = 6$ (perovskites), $\delta_{s_0} = -S'/(3S-S') \sim -0,07$. Pour $z = 8$, $\delta_{s_0} \sim -0,05$.

A l'autre extrême, dans un calcul sur un groupe de $(z+1)$ sites incluant l'impureté Ni^{2+} et les z plus proches voisins le tout plongé dans le champ moléculaire du reste du cristal, Thorpe trouve :

$$\Delta g_{s_0} = +0,06 (g'-g) \quad \text{pour } z = 6 ,$$

$$\Delta g_{s_0} = +0,05 (g'-g) \quad \text{pour } z = 8 .$$

Les deux résultats correspondent à des déviations en sens opposés du même ordre de grandeur. Elles correspondent à des cas limites et la valeur correcte devrait se trouver entre les deux. On peut expliquer les résultats numériques facilement par un argument

qualitatif. Dans la méthode de fonctions de Green, on diffuse la déviation de spin $|s_0\rangle = |1,0\rangle$ dans le reste du cristal en le couplant avec des états d'Ising tels que $|0,1,0,0\rangle$ ou $|0,\widehat{1,1,1},\dots\rangle$ avec un facteur de Landé g . Dans ce cas,

$$g_{s_0} \simeq \left(1 - \frac{\alpha^2}{1+\alpha^2}\right) g' + \frac{\alpha^2}{1+\alpha^2} g \quad (A > 0) ,$$

et g_{s_0} varie de g' vers g .

En calculant sur $(z+1)$ sites on néglige la plupart des états précédents, mais on tient compte d'états omis auparavant du type $|2,1,\dots\rangle$ dont le facteur de Landé est $2g'-g$. Il vient :

$$(1+\beta^2) |s_0\rangle \sim |1,0\rangle + \beta |2,1\rangle + \dots \quad (\beta \ll 1) ,$$

$$g_{s_0} \sim \frac{g'}{1+\beta^2} + \frac{\beta^2}{1+\beta^2} (2g'-g) \text{ soit } g_{s_0} \sim g' + \frac{\beta^2}{1+\beta^2} (g'-g) .$$

Dans le calcul de perturbation au 2^e ordre on tient compte des deux types d'état. La modification des facteurs de Landé est très faible. Pour $g' = 2,33$ (Ni^{2+}) et $g = 2,002$ (Mn^{2+}) :

$$\Delta g_{s_0}(\text{perturb}) = g_{s_0} - g' \sim -2 \times 10^{-4} ,$$

$$\Delta g_{\text{f. de Green}} \sim -0,02 \text{ et } \Delta g_{(z+1) \text{ sites}} \sim 0,02 .$$

La valeur obtenue par perturbation est au milieu des deux valeurs extrêmes possibles. Du fait de la structure antiferromagnétique à deux sous-réseaux, $g_{s_0} \approx g'$ ne signifie pas nécessairement une déviation de spin localisée sur l'impureté (ce serait le cas pour un ferromagnétique). Par contre, les deux types d'effet : excitations supplémentaires de l'impureté et diffusion des déviations de spin dans le cristal, se compensent presque exactement à l'ordre 2.

Le calcul numérique au 2^e ordre donne les vecteurs d'états suivants :

$$|F\rangle = |0,0\rangle + 0,03 |1,1\rangle + 0,23 |0,\widehat{1,1},0,\dots\rangle + 0,62 |0,0,\widehat{1,1},\dots\rangle + \dots$$

$$|s_0\rangle = |1,0\rangle + 0,03 |2,1\rangle + 0,26 |1,\widehat{1,1},0,\dots\rangle + 0,62 |1,0,\widehat{1,1},\dots\rangle + \dots$$

$$|s_0^2\rangle = |2,0\rangle + \dots + 0,30 |2,\widehat{1,1},0,\dots\rangle + 0,62 |2,0,\widehat{1,1},\dots\rangle + \dots$$

$$|\text{modes de paire}\rangle = |1,1\rangle + 0,004 |0,0\rangle + 0,29 |1,\widehat{1},1,\dots\rangle + \\ + 0,63 \{ |1,1,\widehat{1},\widehat{1}\rangle \text{ et } |1,1,\widehat{1},1\rangle \} + 0,006 \{ |2,2\rangle \text{ et } |2,\widehat{1},1\rangle \} .$$

(Une contribution telle que $0,03 |1,1\rangle$ à $|F\rangle$ doit être répartie parmi tous les états possibles du type $|1,1\rangle$).

Ces résultats n'ont de sens que par comparaison entre un état initial ($|F\rangle$ par exemple) et un état final. Ceci permet d'éliminer des contributions telles que $|0,0,\widehat{1},1,\dots\rangle$ qui rendent les résultats divergents et qui sont dues à la présence de déviations de spin dans l'état fondamental vrai. Considérons par exemple la transition s_0 $|F\rangle \rightarrow |s_0\rangle$. Les poids différents pour des contributions homologues $|1,1\rangle$ et $|2,1\rangle$ dans $|F\rangle$ et $|s_0\rangle$ traduisent la diffusion parmi les Mn^{2+} voisins de la déviation de spin située sur l'ion Ni^{2+} .

Dans tous les cas, la modification calculée des facteurs de Landé reste trop faible pour être observable. $\Delta g_{\text{max}} = 0,02$ alors que le minimum décelable est $\Delta_{\text{exp}} \sim 0,2$. On voit donc l'intérêt d'étudier des systèmes avec des S' et $(g-g')$ importants.

N.B. - Nous avons toujours calculé les g directement en introduisant un terme d'énergie Zeeman dans l'hamiltonien, et non pas en calculant g à partir des états propres peu précis que donne la calcul de perturbation. Les estimations ci-dessus sont données à titre indicatif seulement.

d) Les modes de couches.

La comparaison des résultats de perturbation et de fonctions de Green pour les modes de couche permet de mesurer les défauts de la méthode de perturbation parce qu'on s'attend à ce que ces modes soient correctement décrits par un formalisme d'ondes de spins.

Lovesey et Walker ont calculé les énergies de ces modes en fonction des paramètres J , J' , S , S' et z par cette dernière méthode.

Par ailleurs, le calcul de perturbation prévoit, si nous nous limitons à des échanges entre sous-réseaux opposés, une levée de la

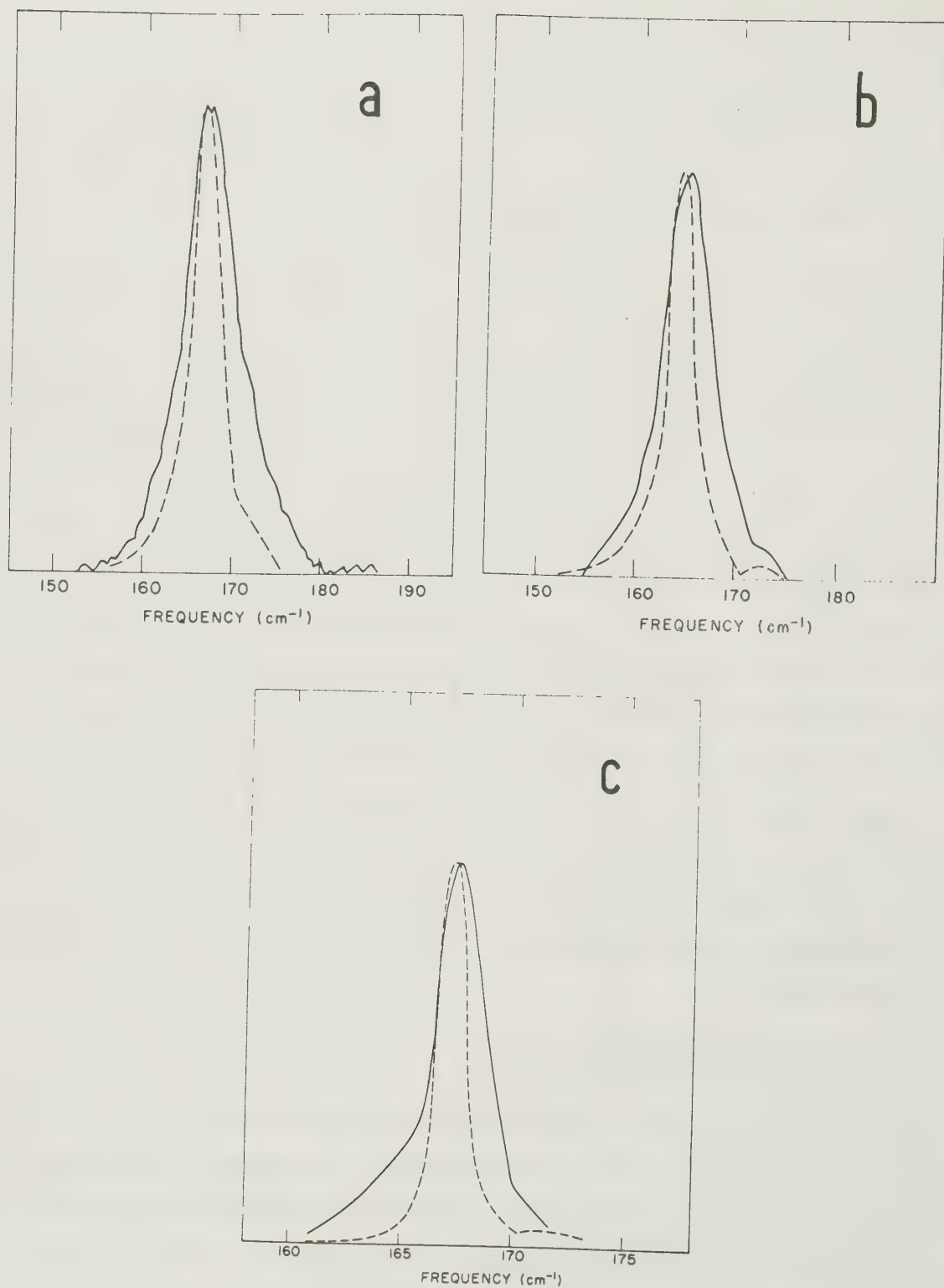


Fig. 47 - $\text{MnF}_2:\text{Ni}$ - Profil des modes de paires - Comparaison entre les résultats expérimentaux (traits continus - cf. chap. VI, p. 72-77) et les calculs théoriques (Thorpe [96]) :
 a : Mode s_0d_{xz} - b : Mode s_0d_{xy} - c : Mode s_0f .
 (Noter les différences d'échelle).

dégénérescence en modes s, p, d, f. Les séparations entre niveaux, dans les notations utilisées au chapitre VII, sont données par :

$$E_s - E_p = 8A + 10C \quad , \quad E_p - E_d = 6C \quad , \quad E_d - E_f = 2C \quad .$$

Ces résultats sont à peu près en accord avec les résultats des fonctions de Green, pour J'/J grand. Le résultat ne devient qualitativement différent qu'au voisinage immédiat de la bande de magnons.

e) Conclusions.

La méthode de perturbation (Rayleigh-Schrodinger) et la méthode d'ondes de spin loin de s'opposer se complètent. Cette dernière permet de traiter un cas idéalement simple en détail. La première permet une description presque aussi complète dans le cas pratique et réel d'un échange avec plusieurs couplages entre voisins différents. Le seul résultat nouveau de la 2^e méthode, le calcul des profils de raie, n'est pas aussi important que dans le cas des magnons du cristal pur [70]. En effet, elle ne décrit pas les modes s_0 , quant aux modes de paire, leur profil est très symétrique (conséquence de leur localisation et de leur absence de dispersion) et le calcul apporte des renseignements moins utiles que pour les cristaux purs [70]. Plus que les valeurs même de ces largeurs de raie, c'est leur évolution pour différents modes qui présente un réel intérêt. L'apport principal de cette méthode nous semble plutôt résulter de sa convergence et de sa rigueur mathématique.

Là au contraire, la méthode de perturbation présente un risque, alors que sa grande qualité est son adaptation aux cas réels rencontrés dans la pratique : elle permet une discussion détaillée de l'échange entre voisins de types différents, et même comme nous le verrons avec une impureté Co^{2+} , pour des ions que ne peut pas décrire un "bon" spin.

Conclusions générales sur l'étude de l'impureté Ni^{2+} .

1) Nous avons observé en absorption infrarouge un mode de paire de magnons, localisé sur l'impureté Ni^{2+} dans MnF_2 . Nous l'avons identifié par son énergie, sa variation en température et l'action d'un champ magnétique.

2) Ce résultat s'insère dans un ensemble d'observations que nous expliquons : la diffusion Raman laisse observer d'autres modes de paires et la fluorescence permet l'étude de modes localisés sur l'impureté Ni^{2+} .

Nous avons interprété l'ensemble des résultats spectroscopiques :

- Une méthode de perturbation permet le calcul précis des niveaux d'énergie et des facteurs de Landé ;

- La symétrie du cristal permet une classification des modes.

L'étude des mécanismes de l'interaction du système de spins avec la lumière permet de déduire des règles de sélection satisfaites par les résultats expérimentaux.

3) Une étude critique permet de préciser l'échange entre l'impureté et son environnement. Elle montre l'importance de l'échange entre premiers voisins, ce que confirme par ailleurs la R.M.N.

4) Nous ne pouvons pas expliquer de façon satisfaisante certains résultats expérimentaux négatifs tels l'absence des modes s_0 et des modes de couche en absorption infrarouge et en diffusion Raman. Ceci n'invalide pas cependant le calcul des niveaux d'énergie que nous avons donné.

5) Des résultats analogues sont obtenus qui permettent d'expliquer avec une précision comparable, les effets observés dans $\text{KMnF}_3:\text{Ni}$ et $\text{RbMnF}_3:\text{Ni}$.

6) La classification des modes d'impuretés en modes localisés sur le Ni^{2+} , sur la couche de Mn^{2+} voisins et sur les paires Ni-Mn, est entièrement vérifiée, puisque les modes de couche ont été observés par ailleurs en diffusion de neutrons.

Troisième Partie

Modes d'impureté de l'ion Co^{2+} dans MnF_2

Chapitre X

CHOIX DE L'ION Co^{2+}
COMPARAISON DES IMPURETES Ni^{2+} ET Co^{2+}

L'étude des fluorures dopés au Ni^{2+} nous a permis une étude détaillée des modes localisés de magnons sur l'impureté Ni^{2+} : nous avons pu calculer les symétries, les énergies, les facteurs de Landé de divers types de modes (s_0 ou modes de paire). C'est un cas d'une simplicité idéale parce que l'impureté Ni^{2+} est un "bon" spin. Que deviennent ces magnons localisés quand le spin de l'impureté n'est plus un bon nombre quantique et quand il faut tenir compte du caractère orbital ? On peut se demander si le modèle simple reste valable, si les modes localisés peuvent se calculer à partir d'interactions d'échange décrites par l'hamiltonien de Heisenberg, et dans l'approximation du 2^e ordre en perturbation pour l'échange transverse.

Choisissons de substituer du Co^{2+} au Mn^{2+} : l'étude du système "dopé" se complique évidemment. L'état fondamental nécessite l'inclusion du moment orbital dans sa description, mais nous verrons qu'on peut en tenir compte simplement par un hamiltonien effectif, approprié à la description du niveau fondamental et des premiers niveaux excités. Dans ces conditions, nous reprenons la description des magnons associés à l'impureté dans le cadre des théories existantes, dont nous testons ainsi la validité [121,123].

L'ion Co^{2+} dans MnF_2 introduit une impureté dont le facteur de Landé dans l'état fondamental diffère notablement de 2 [123]. La mesure des facteurs g pour des modes d'impureté différents peut donc en principe permettre un meilleur test des fonctions d'ondes que dans le cas du Ni^{2+} . En effet, ces facteurs de Landé sont plus

sensibles à la contribution relative des diverses excitations de l'impureté et des ions Mn^{2+} dans le cas d'une impureté Co^{2+} . Au contraire, avec le Ni^{2+} , la différence $g_{\text{Ni}^{2+}} - g_{\text{Mn}^{2+}} \sim 0,3$ reste trop faible pour donner des renseignements sur l'extension spatiale des modes mesurés (cf. chapitre IX).

1. Résumé des observations expérimentales.

Nous avons observé des modes localisés à 1 ou 2 déviations de spin. Ce sont en fait le mode s_0 et les modes de paires de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$. Les mesures ont été faites par absorption infrarouge, en parallèle avec Moch et Moyal qui ont étudié le même système en diffusion Raman. Les techniques de fluorescence, si fructueuses dans le cas du Ni^{2+} , ne permettent pas d'obtenir de résultats. Nous avons donc moins de données expérimentales pour calculer l'échange Mn^{2+} -impureté, puisque nous n'avons pas vu le mode s_0^2 et que l'énergie de s_0 est mesurée avec une précision plus faible que dans le Ni^{2+} .

Nous avons complété les observations dans $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ par des mesures d'absorption infrarouge qui permettent d'obtenir les paramètres nécessaires à la description de l'impureté Co^{2+} : elles ont été faites dans le fluorure isomorphe $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$. Le passage de $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$ à $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ consiste pour l'ion Co^{2+} , à établir des interactions d'échange avec ses voisins, sans modifier profondément le champ cristallin.

2. Interprétation des modes d'impureté.

Nous justifierons qu'une connaissance des premiers niveaux de l'ion Co^{2+} - en fait les deux doublets de Kramers les plus bas - suffit quand on rend compte de ses interactions d'échange, par exemple dans CoF_2 , et ici dans $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$. Une fois cette description obtenue par un hamiltonien de spin incluant l'échange avec

les voisins, nous la transposons au cas de $\text{MnF}_2:\text{Co}$ en appliquant la technique utilisée pour les modes de l'ion Ni^{2+} . Ceci nous permet une classification des modes de l'impureté Co^{2+} en conservant une analogie formelle très poussée avec les magnons localisés sur l'ion Ni^{2+} . Nous pouvons identifier de ce fait les raies observées, donner les règles de sélection et calculer avec précision les énergies des magnons d'impureté du Co^{2+} .

Nous pouvons comparer les déplacements expérimentaux des raies d'impureté avec les résultats théoriques des modes de magnon. L'accord est bon pour le mode s_0 (IR et Raman) et pour les modes de paire observés en diffusion. Si l'accord entre expérience et théorie est excellent en ce qui concerne les règles de sélection et les positions des niveaux, des difficultés surviennent lorsqu'on mesure l'effet d'un champ magnétique : 1) le facteur de Landé du mode s_0 est un peu supérieur à la valeur attendue mais le désaccord reste faible (5%) ; 2) les facteurs de Landé des modes de paire (s_{0xy}^d , s_{0xz}^d et s_0^f) observés en diffusion Raman et en absorption infrarouge, non seulement diffèrent quelque peu de la valeur prévue, mais encore ne sont pas identiques, tandis qu'on les prévoit très voisins les uns des autres. Il ne semble pas qu'on puisse expliquer ce dernier point par des effets négligés jusque là, comme l'échange antisymétrique de Dzialoshinski-Moriya, le couplage spin-phonon ou plus simplement les effets de l'échange transverse à des ordres plus élevés. Notons cependant qu'en maximisant toutes les erreurs, nous pouvons presque retenir une valeur commune pour l'ensemble des modes de paire, mais même dans cette hypothèse improbable la valeur retenue différerait des prévisions théoriques.

L'ensemble des résultats n'en reste pas moins très satisfaisant. Nous savons calculer les énergies de tous les modes en champ nul et nous donnons une description convenable du mode s_0 dont le facteur de Landé 3,2 diffère considérablement de la valeur $g_z = 4,24$ du doublet de Kramers fondamental du Co^{2+} , auquel il correspond en l'absence de tout échange. A la précision des expériences, le calcul

nous donne une valeur du facteur de Landé compatible avec celle des modes de paire actifs en Raman.

L'analogie très grande tant des résultats expérimentaux que de l'interprétation théorique, entre les cas du Ni^{2+} et du Co^{2+} , nous permet de transposer à ce dernier le concept de magnon d'impureté. Ainsi même dans le cas compliqué d'une impureté avec un caractère orbital notable, un modèle simple unifie l'explication des raies d'impureté, sans changement essentiel par rapport à une impureté de spin "pure".

3. Plan

1) Nous présentons les résultats expérimentaux dans $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$.

2) Pour décrire le Co^{2+} en champ cristallin et calculer les paramètres de l'hamiltonien de spin, nous avons mesuré les niveaux de l'ion Co^{2+} dans $\text{MgF}_2:\text{Co}$ par absorption infrarouge. L'introduction de termes d'échange permet d'appliquer la description du Co^{2+} dans ce premier système au cas de $\text{MnF}_2:\text{Co}$. Nous disposons alors d'une bonne description de la transition s_0 .

3) Nous transposons au Co^{2+} le calcul des niveaux d'énergie établi pour $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$. Ceci permet l'interprétation des modes de paire de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$. Nous obtenons les énergies en remplaçant dans la perturbation les niveaux Ising de l'ion Ni^{2+} par des niveaux (pseudo-Ising) de l'hamiltonien effectif de spin $S = 3/2$, afin de traiter correctement le caractère orbital du Co^{2+} .

4) Une discussion des résultats et une étude des termes négligés dans le premier stade du calcul montrent que ces derniers ne modifient pas sensiblement les résultats (couplage spin-phonon, etc.).

Remarque - Moch et Moyal ont étudié un système analogue $\text{RbMnF}_3:\text{Co}^{2+}$ dont nous ne parlerons pas. Notons seulement que là aussi la diffusion Raman révèle un mode de magnon d'impureté interprété en termes de déviations de spin localisées sur le Co^{2+} et ses voisins Mn^{2+} .

Nous nous limitons par la suite au système $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$.

Chapitre XI

ETUDE EXPERIMENTALE DE $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$

Nous présentons les expériences d'absorption infrarouge et rappelons des résultats obtenus par Moch en diffusion Raman.

1. Les cristaux utilisés.

Nous avons étudié des cristaux contenant 0,3% Co^{2+} et 3% Co^{2+} substitués à des ions Mn^{2+} dans MnF_2 . Le cristal $\text{Mn } 0,997 \text{ Co } 0,003 \text{ F}_2$ a été préparé par H.J. Guggenheim. Le cristal à 3% Co^{2+} nous a été prêté par W.J.L. Buyers.

Des expériences de fluorescence tentées sur des cristaux beaucoup moins dopés n'ont pas donné de résultat : l'une des raisons possibles vient de la présence, même à l'état de traces, d'autres impuretés comme le Ni^{2+} qui agissent comme des pièges très efficaces.

2. Absorption infrarouge dans $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$.

Toutes les expériences ont été faites sur le spectromètre interférométrique (chapitre V). Outre les caractéristiques habituelles du spectre de MnF_2 : absorption à 2 magnons, absorption par les vibrations de réseau, et dans le cas des systèmes impurs, raie d'absorption à 114 cm^{-1} déjà signalée à propos du Ni^{2+} , le spectre d'absorption de $\text{MnF}_2:\text{Co}$ présente 2 raies caractéristiques de l'impureté Co^{2+} , l'une vers $123,7 \text{ cm}^{-1}$, l'autre vers 170 cm^{-1} , toutes deux attribuables à des modes de magnon d'impureté de l'ion Co^{2+} .

a) Absorption infrarouge au voisinage de 120 cm^{-1} .

Nous observons à $4,2^\circ\text{K}$ une raie d'absorption dans $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ étroite de largeur à mi-hauteur $3,1 \text{ cm}^{-1} \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ située à

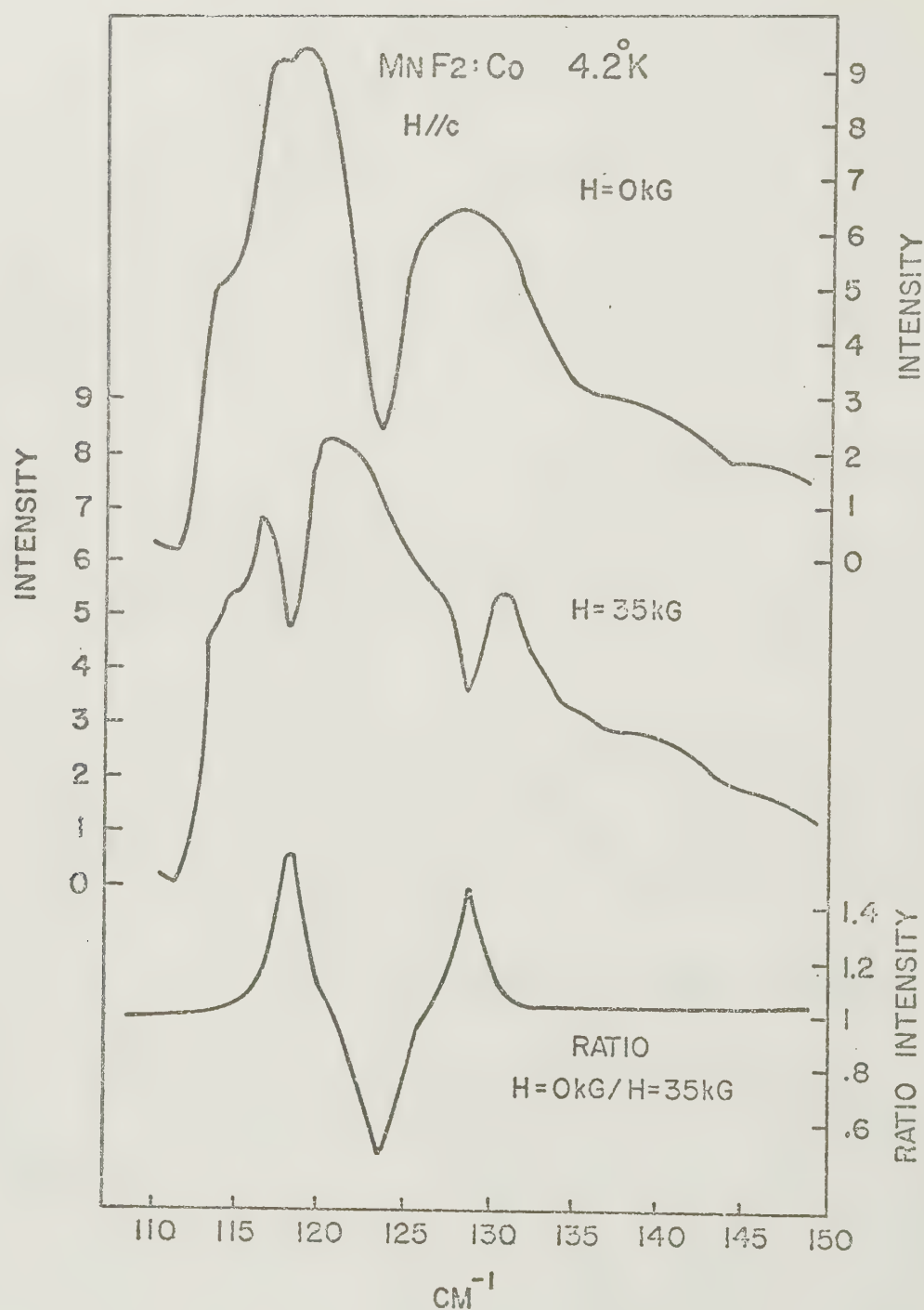


Fig. 48 - Transmission de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ entre 110 et 150 cm^{-1} à $4,2^\circ\text{K}$. Polarisation $E//c$.

a) En l'absence de champ, on observe vers 110 cm^{-1} l'absorption à 2 magnons et vers 115 cm^{-1} un phonon rendu actif par les impuretés (cf. $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$). On observe vers 123,7 cm^{-1} une absorption due au mode s_0 de l'ion Co^{2+} .

b) Effet d'un champ extérieur $H = 35\text{ kG}$ parallèle à c . Décomposition de la raie s_0 .

c) Rapport des spectres a et b. Noter l'absence de tout effet vers 110-115 cm^{-1} . L'écart entre le pic central et chacun des pics extrêmes correspond à g_{s_0} .

$123,7 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$. Nous l'avons étudiée en polarisation π (les propriétés d'absorption de MnF_2 empêchent une étude précise en polarisation $E \parallel c$). Le coefficient d'absorption maximum $\alpha_M^{\text{est}} \sim 7 \text{ cm}^{-1}$ et l'absorption intégrée $\int \alpha(\nu) d\nu \sim 20 \text{ cm}^{-2}$. On peut évaluer la force d'oscillateur (cf. chapitre VIII).

$$f = \frac{mc^2 n}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \sim 10^{-7},$$

alors qu'une estimation théorique donne, pour une transition dipolaire magnétique,

$$f = \frac{\hbar g n}{2mc} |M|^2 \sim 10^{-8} \text{ à } 10^{-7}$$

L'observation en polarisation π ($H \parallel c$) est compatible avec les règles de sélection prévues pour une transition dipolaire magnétique permise avec $|\Delta S_z| = 1$. La mesure de la force d'oscillateur correspond aussi à ce que l'on attend de ce mécanisme, tandis qu'une transition dipolaire électrique est interdite par parité. Nous concluons donc au caractère dipolaire magnétique de la raie observée.

Weber [124] a observé indépendamment cette raie pour laquelle il trouve aussi un caractère dipolaire magnétique.

Influence de la température de l'échantillon.

Nous avons étudié l'évolution de cette raie d'absorption entre $4,2^\circ\text{K}$ et 50°K . La raie se modifie peu entre 0 et 25°K : l'énergie diminue peu et la largeur à mi-hauteur croît légèrement. Un élargissement plus rapide et une diminution du coefficient d'absorption maximum apparaissent vers 30°K . Il subsiste à 50°K une raie large dont il est presque impossible de mesurer le coefficient d'absorption ou la position avec précision.

Les résultats présentés Fig. 48 et 49 correspondent à un cristal d'épaisseur 2,2 mm dopé à 0,3% Co^{2+} . Notons parallèlement à l'évolution de la raie avec l'accroissement de T, des modifications importantes du fond d'absorption, comme dans le cas du Ni^{2+} ,

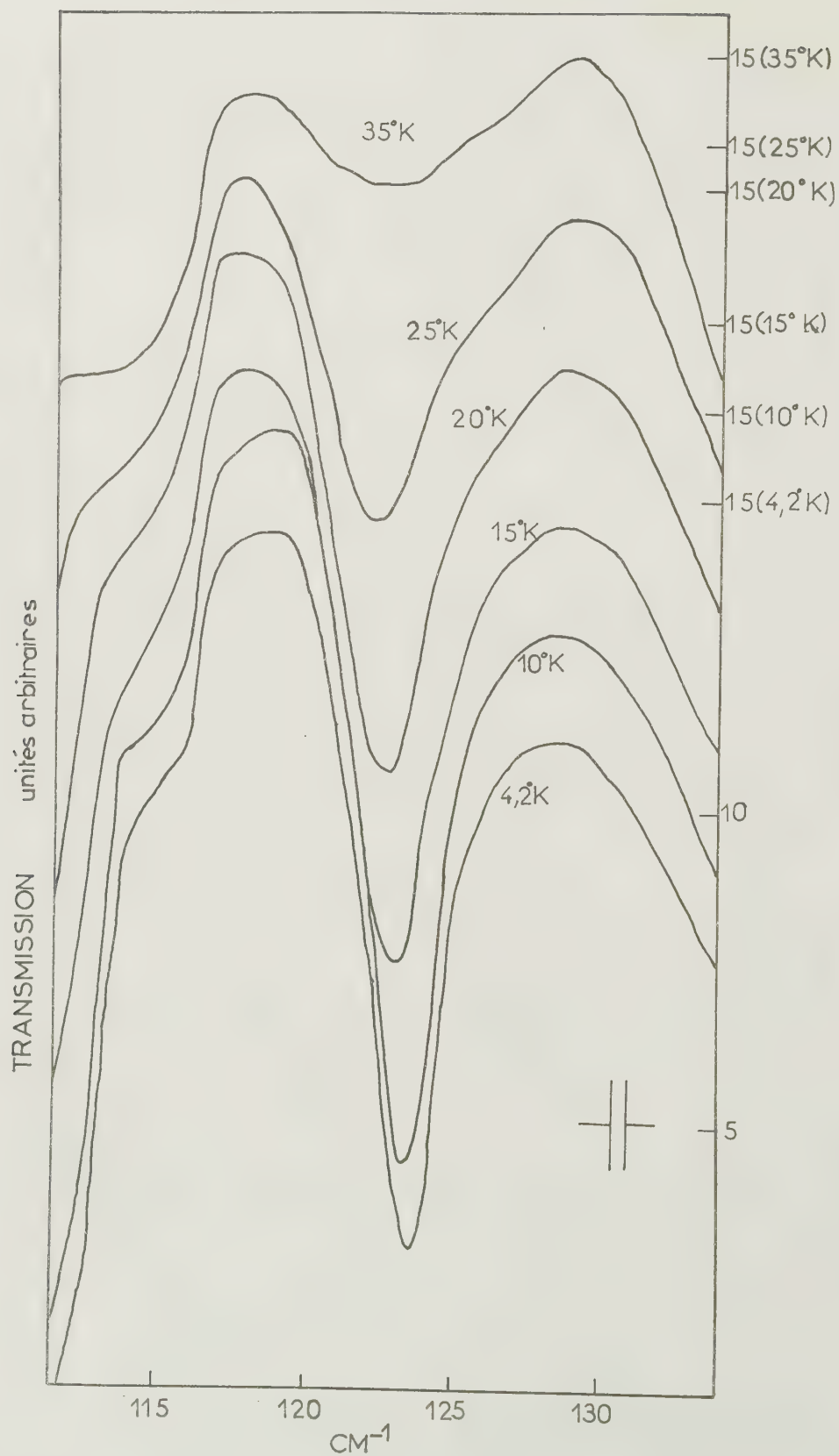


Fig. 49 - Transmission de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ vers 120 cm^{-1} .
Influence de la température sur le mode s_0 .

qui rendent l'interprétation difficile. Nous ne pouvons pas éliminer cet effet avec précision en calculant le rapport de deux spectres mesurés à des températures différentes.

Effet d'un champ magnétique.

Un champ magnétique extérieur orienté parallèlement à l'axe c , décompose la raie d'absorption en deux. Dans un champ de 35 kG, à 4,2°K, on sépare les deux composantes. Leur écart correspond à un facteur g_{effectif} : $\Delta E = g_{\text{eff}} \beta H$, g_{eff} pour $H \parallel \langle c \rangle$,

$$g_{\text{eff}} = 6,4 \pm 0,2.$$

Comme pour le Ni^{2+} nous verrons par la suite que cette séparation correspond à des déplacements opposés pour des impuretés sur des sous-réseaux opposés, avec un facteur de Landé pour le mode correspondant $g_{\text{mode}} = \frac{1}{2} g_{\text{eff}} = 3,2 \pm 0,1$.

L'élargissement de la raie, puis sa décomposition dans des champs intermédiaires entre 0 et 35 kG, ne permettent de déceler aucun caractère non-linéaire de g . On peut effectuer ici des mesures relatives précises, en calculant le quotient de deux spectres sous l'action d'un champ H et en champ nul, puisque le fond d'absorption par les magnons et les phonons du cristal pur n'en dépend pas.

Les résultats sont présentés sur la figure 48.

Effets de concentration.

Des mesures ont été tentées sur un cristal contenant 3% Co^{2+} . On retrouve la raie à 124 cm^{-1} , considérablement élargie, avec un coefficient d'absorption maximum beaucoup plus faible. Les mesures précises deviennent impossibles. On ne note pas de déplacement.

b) Absorption infrarouge au voisinage de 170 cm^{-1} .

Nous sommes obligés de mesurer les seuls spectres d'absorption correspondant à la polarisation π ($E \parallel c$).

Nous observons un pic d'absorption à 4,2°K à $170,3 \text{ cm}^{-1} \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$

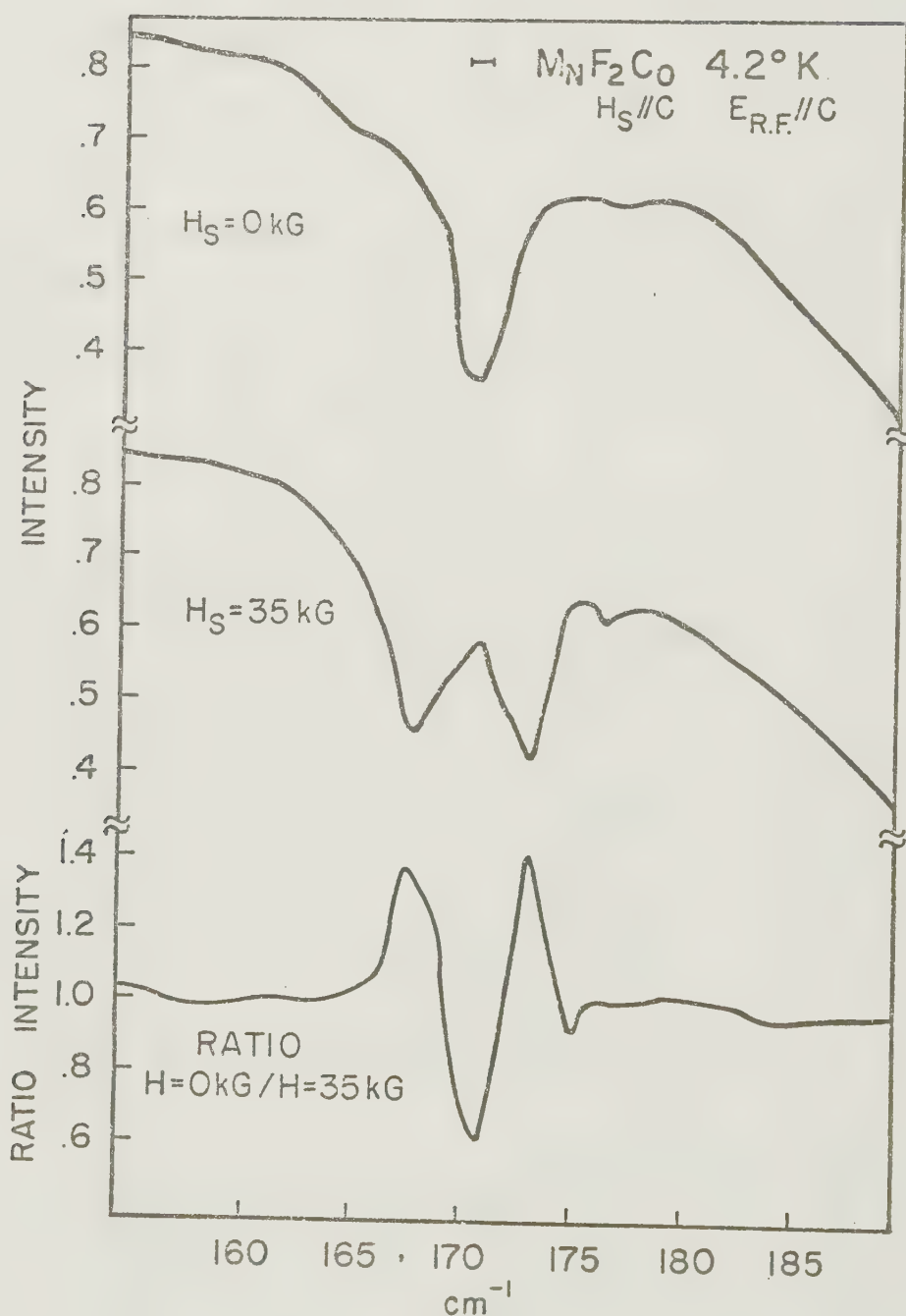


Fig. 50 - Transmission de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ entre 155 et 190 cm^{-1} à 4,2°K. Polarisation $E // c$. Observation du mode de paire s_{of} à 170,3 cm^{-1} .

a) $H_{\text{ext}} = 0$ - b) $H_{\text{ext}} = 35 \text{ kG}$ parallèle à c - c) Rapport des transmissions a et b. Mesure de $g_{s_{of}}$.

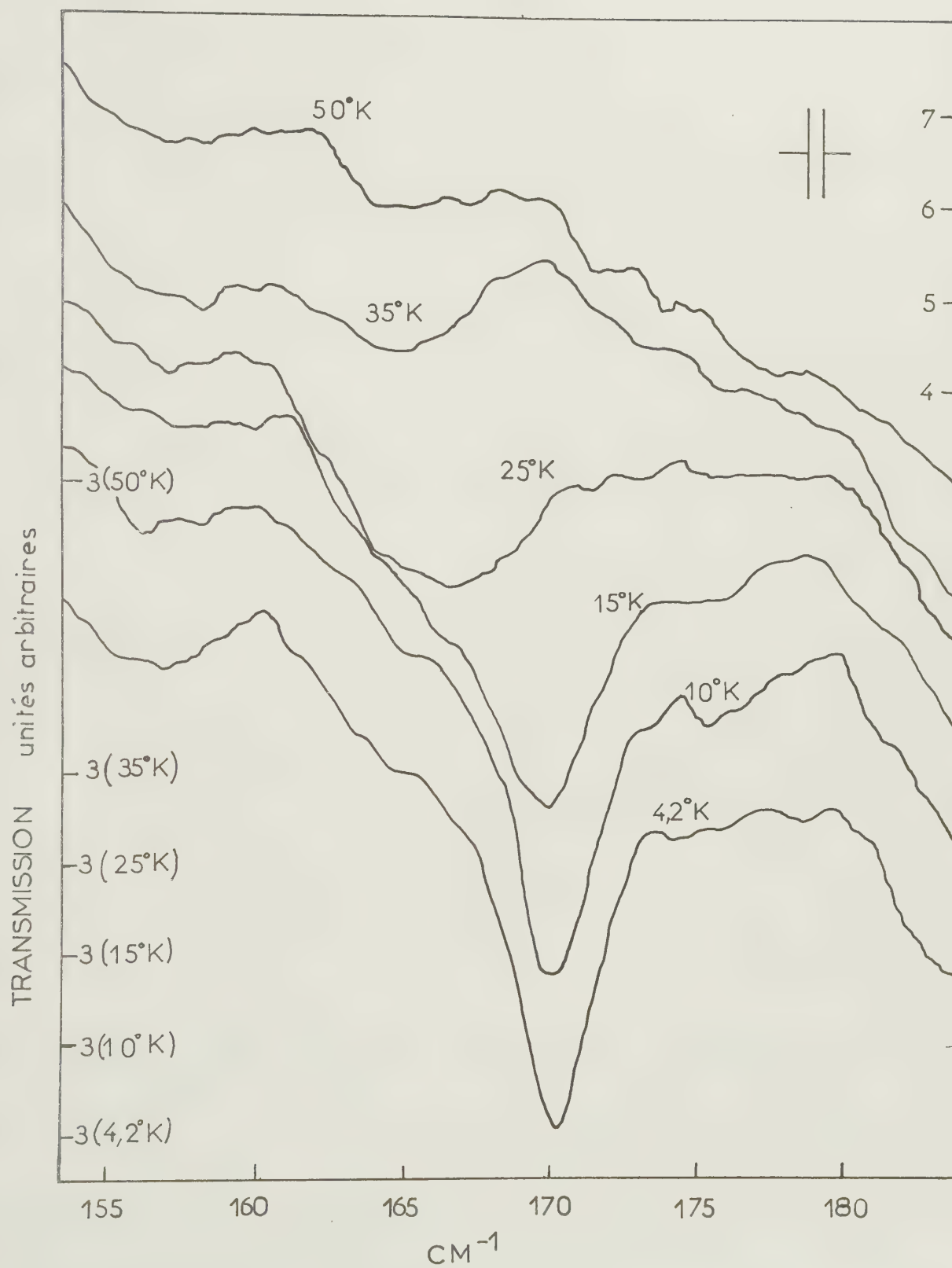


Fig. 51 - Transmission de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ entre 155 et 185 cm^{-1} .
Polarisation $E//c$. Influence de la température sur le mode $s_0 f$.

de largeur apparente $3,2 \text{ cm}^{-1}$ à mi-hauteur. La résolution instrumentale est 1 cm^{-1} : ceci donnerait une raie de largeur 3 cm^{-1} à mi-hauteur. Le coefficient d'absorption au pic est de 4 cm^{-1} . L'intensité intégrée est de l'ordre de 12 cm^{-2} pour le cristal à $0,3\% \text{ Co}^{2+}$. On en déduit une force d'oscillateur $f \sim 3 \times 10^{-8}$ (du même ordre que celle trouvée pour le Ni^{2+} , 4×10^{-8}).

Nous ne pouvons pas préciser le caractère dipolaire électrique ($E//c$) ou dipolaire magnétique ($H \perp c$) de la raie observée (cristal opaque pour $E \perp c$ à cause des phonons).

Dans le cristal le plus concentré ($3\% \text{ Co}^{2+}$), la raie à 170 cm^{-1} n'a pas pu être observée (elle est probablement trop large).

Effet de la température.

L'énergie de la raie diminue légèrement entre $4,2^\circ\text{K}$ et 20°K et passe de $170,3 \text{ cm}^{-1}$ à $168,8 \text{ cm}^{-1}$. A des températures plus élevées, la raie évolue rapidement vers 40°K , il devient très difficile de la distinguer du fond d'absorption (largeur trop importante).

Effet d'un champ magnétique.

L'expérience est réalisée de la même manière que pour la raie à $123,6 \text{ cm}^{-1}$. Dans un champ de 35 kG , à $4,2^\circ\text{K}$, la raie est décomposée en deux. L'écart des deux composantes correspond à un facteur $g_{\text{eff}} = 3,2 \pm 0,1$.

3. Diffusion Raman - Rappel des résultats expérimentaux sur $\text{MnF}_2:\text{Co}$.

La plupart de ces mesures sont décrites en détail dans la Thèse de 3^e Cycle de Moyal [122].

Le spectre de diffusion Raman présente des raies dues à la présence d'impuretés Co^{2+} , au voisinage de $123,4 \text{ cm}^{-1}$ et vers $165\text{-}170 \text{ cm}^{-1}$. Notons que ces raies ont des énergies très voisines des raies d'absorption.

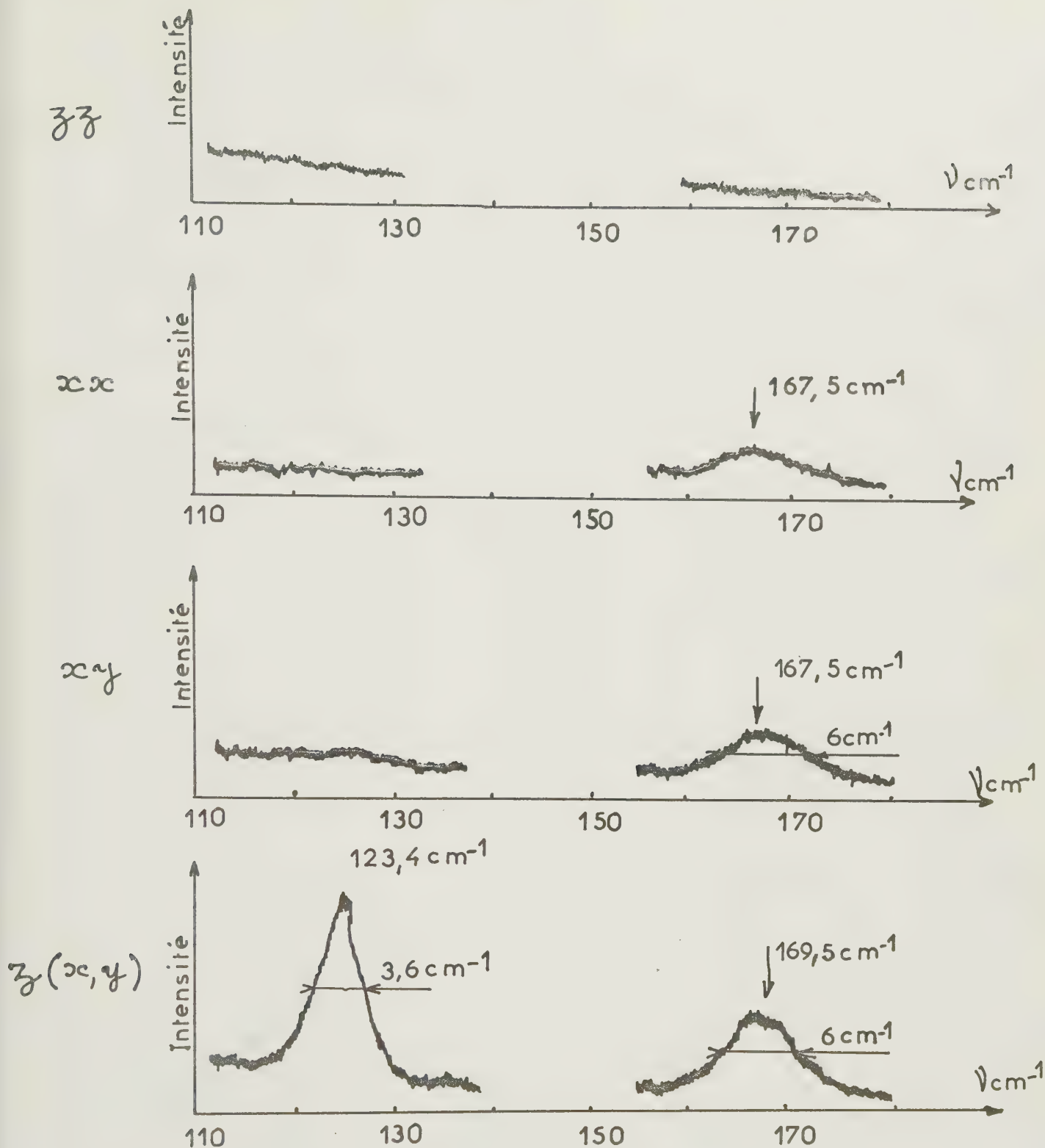


Fig. 52 - $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ - Comparaison des spectres Raman entre 110 cm^{-1} et 180 cm^{-1} pour diverses polarisations, à 2°K - Résolution instrumentale $2,6 \text{ cm}^{-1}$ - Observation du mode s_o ($123,4 \text{ cm}^{-1}$) et des modes $s_o d_{xy}$ ($167,5 \text{ cm}^{-1}$) et $s_o d_{xz,yz}$ ($169,5 \text{ cm}^{-1}$).

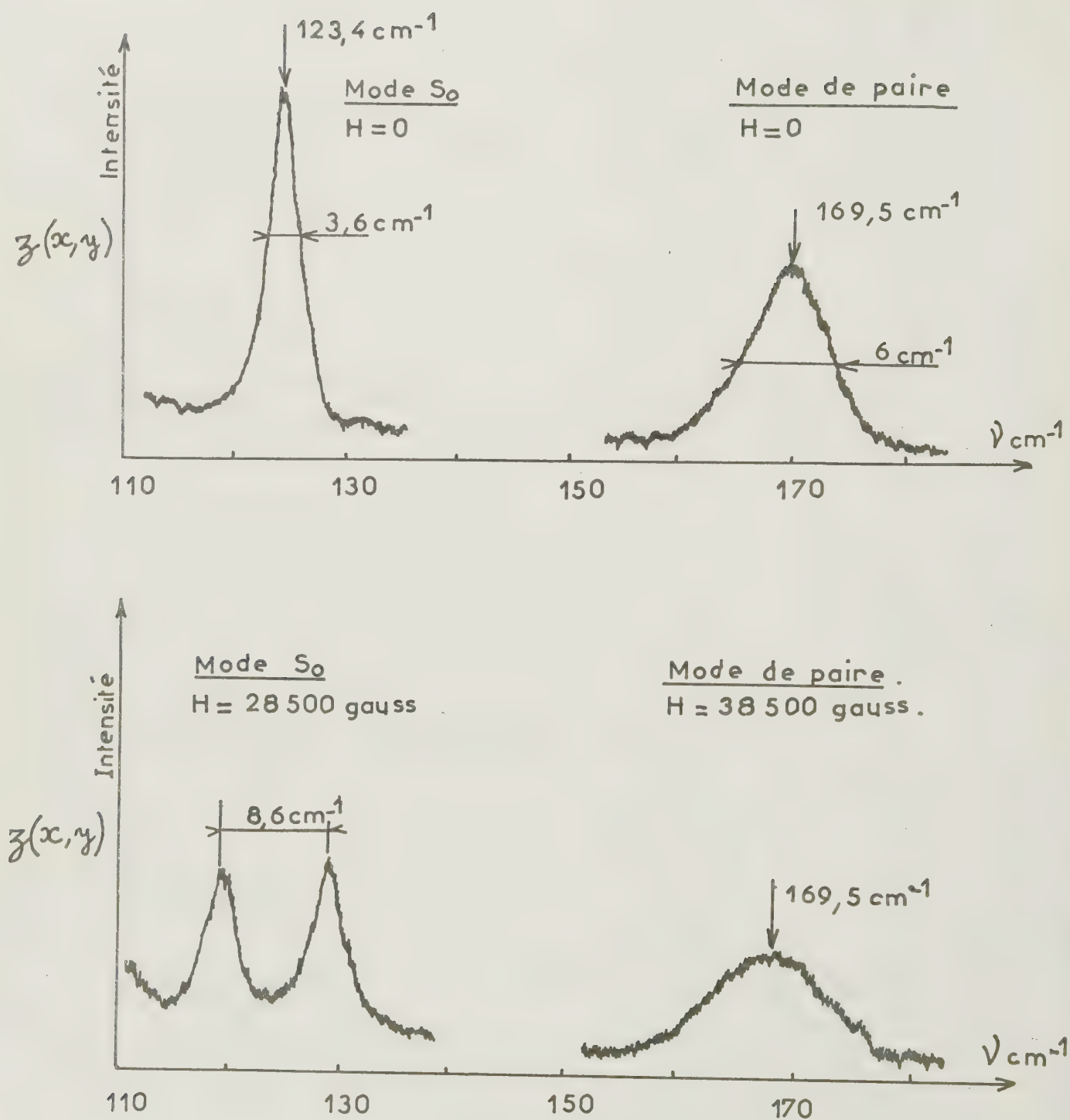


Fig. 53 - $\text{Mn}_2:\text{Co}^{2+}$ - Spectres Raman à $T \approx 2^\circ\text{K}$ - Résolution $2,6 \text{ cm}^{-1}$ - Effet d'un champ magnétique parallèle à c sur les modes s_0 et $s_0^{d_{xz}}$.

La raie de diffusion Raman à $123,4 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ (à $T = 2^\circ\text{K}$) est observée pour les polarisations α_{zx} et α_{zy} . La largeur à mi-hauteur est $2,2 \text{ cm}^{-1}$ pour une résolution de $1,7 \text{ cm}^{-1}$, soit une largeur naturelle proche de $\Delta\sigma \sim 1,4 \text{ cm}^{-1}$: elle est nettement plus étroite que la raie d'absorption infrarouge de même énergie.

- L'action de la température se traduit par un élargissement de la largeur de raie, une diminution de l'intensité et un déplacement vers les faibles énergies. La raie disparaît au voisinage de T_N .

- Les spectres correspondant à des concentrations différentes (0,3% et 3% Co^{2+}) présentent un élargissement de la raie avec le dopage, mais beaucoup moins accentué que celui observé en absorption infrarouge.

- Sous l'action d'un champ magnétique, on observe une décomposition de la raie en deux composantes. On mesure un $g_{\text{eff}} = 6,45 \pm 0,2$. Pour chacun des modes associés à un sous-réseau déterminé, ceci donne : $g_{\text{mode}} = \frac{1}{2} g_{\text{eff}} = 3,22 \pm 0,1$.

Les raies de diffusion Raman entre 165 et 170 cm^{-1} ($T \sim 2^\circ\text{K}$) sont observées à $167,5 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour les polarisations α_{xx} , α_{yy} , α_{xy} , et à $169,5 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour les polarisations α_{zx} , α_{zy} .

- On mesure une largeur de raie $\Delta\sigma \sim 5,4 \text{ cm}^{-1}$ supérieure à celle de la raie IR correspondante.

- Ces raies disparaissent au voisinage de T_N .

- Une augmentation de la concentration (de 0,3% à 3% Co^{2+}) les élargit de beaucoup, mais elles sont nettement observables (contrairement à ce qui se passe en IR).

- Sous l'effet d'un champ extérieur (50 kG), on observe un élargissement mesurable. Une analyse précise de la forme des raies permet de trouver un $g_{\text{eff}} \sim 2,6$, soit, en anticipant sur l'interprétation, un g pour les modes associés de :

$$g_{\text{mode}} \underset{167,5 \text{ cm}^{-1}}{\simeq 1,2 \pm 0,2} \quad , \quad g_{\text{mode}} \underset{169,5 \text{ cm}^{-1}}{\simeq 1,35 \pm 0,15} \quad .$$

Notons que

$$g_{123,4} - g_{167,5} \simeq 2 \pm 0,3 ,$$

$$g_{123,4} - g_{169,5} \simeq 1,85 \pm 0,25 .$$

Ces deux différences sont voisines de $g_{\text{Mn}^{2+}} = 2,002$.

Chapitre XII

L'ION Co^{2+} ET SES INTERACTIONS D'ECHANGE
DANS UN ANTIFERROMAGNETIQUE

1. L'ion Co^{2+} en champ cristallin.

La configuration fondamentale $3d^7$ de l'ion Co^{2+} libre, avec trois trous sur la couche d d'une part, et les configurations excitées d'autre part, sont séparées par plus de 40.000 cm^{-1} . Les termes les plus bas correspondent à des niveaux quartets 4F et 4P . Les niveaux suivants sont des doublets 2G , 2H entre 16000 et 23000 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental et leurs contributions au niveau fondamental par couplage spin-orbite sont négligeables. Le terme le plus bas 4F ($L = 3$, $S = 3/2$) est séparé du terme suivant 4P par 15000 cm^{-1} . Dans un champ cubique, le terme 4F est décomposé en trois niveaux : $^4T_{1g}$ ($^4\Gamma_4$), $^4T_{2g}$ ($^4\Gamma_5$), $^4A_{2g}$ ($^4\Gamma_2$), $^4T_{1g}$ étant le plus bas. Les niveaux $^4T_{2g}$ et $^4A_{2g}$ en sont séparés respectivement par 7000 cm^{-1} et 15000 cm^{-1} [10,11].

On peut décrire le triplet fondamental $^4T_{1g}$ (4F) par un moment orbital fictif $\tilde{L} = 1$. Les éléments de matrice de $\tilde{L}$ et $\tilde{L}^2$ sont reliés par $L = \alpha \tilde{L}$ ($\alpha = -\frac{3}{2} + \tau^2 \simeq -1,43$; τ mesure le mélange $^4T_{1g} (^4F)$ et $^4T_{1g} (^4P)$). Un champ de symétrie tétragonale le décompose en un singulet orbital 4A_2 et un doublet orbital 4E , le doublet étant le plus bas. Les champs de symétrie orthorhombique et le couplage spin-orbite décomposent finalement ces niveaux en 6 doublets de Kramers [10,11].

2. Interactions d'échange - Rappel des résultats pour CoF_2 -
Application à $\text{MnF}_2:\text{Co}$.

Considérons l'ion Co^{2+} dans les phases ordonnées de CoF_2 , puis de MnF_2 . L'échange mélange alors le doublet fondamental avec le

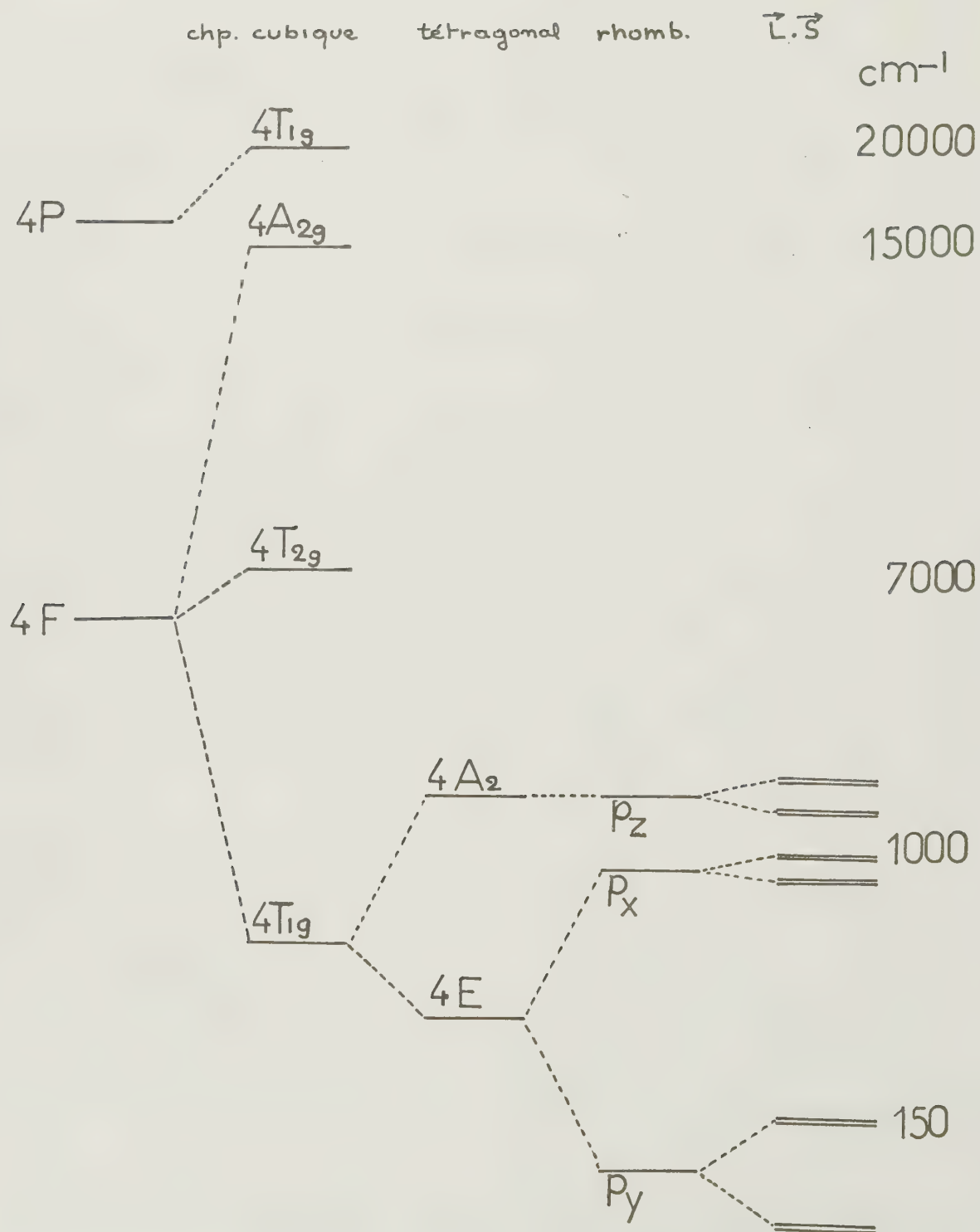


Fig. 54 - L'ion Co^{2+} en champ cristallin - Niveaux issus du terme $4F$.

premier doublet excité qui n'en est séparé que par quelques 150 cm^{-1} (nous verrons un peu plus loin que la séparation entre les deux doublets mesurée dans $\text{MgF}_2:\text{Co}$ est de 157 cm^{-1}), tandis que le mélange du doublet fondamental avec les autres doublets est sans importance : ces derniers se trouvent à des énergies de l'ordre de 1000 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental (en fait entre 800 et 1400 cm^{-1} dans CoF_2). Diverses approches ont été appliquées à l'étude des propriétés magnétiques et des ondes de spin de CoF_2 : Nakamura et Taketa [125] ont reconnu l'importance particulière des deux doublets les plus bas et emploient un hamiltonien de spin ($S = 3/2$) de manière très qualitative, Kamimura [126] utilise un spin effectif $1/2$ et un échange anisotrope, Lines [127] reprend un hamiltonien de spin $S = 3/2$ et développe une théorie des ondes de spin dans CoF_2 , enfin Allen [56,57] calcule les excitations magnétiques uniformes ($\vec{k} = 0$) en incluant le couplage spin-phonon. Par ailleurs, Ishikawa et Moriya [128] traitent l'ensemble des niveaux du triplet ${}^4T_{1g}$ par un hamiltonien effectif exprimé en termes de $\vec{L}$ et $\vec{S}$ ($L = 1$, $S = 3/2$) mais sans inclure le couplage spin-phonon. Les niveaux excités issus de ${}^4T_{1g}({}^4F)$ dans CoF_2 ont suscité un intérêt expérimental soutenu notamment, de la part de Moch [129] et Mac Farlane [130].

En l'absence d'échange on se sert d'un hamiltonien effectif avec L et S pour décrire les niveaux du triplet ${}^4T_{1g}$ soumis au couplage spin-orbite et à des champs cristallins de symétrie tétragonale et orthorhombique :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -\Delta(L_z^2 - \frac{2}{3}) + \Gamma(L_x^2 - L_y^2) + \Lambda_x L_x S_x + \Lambda_y L_y S_y + \Lambda_z L_z S_z .$$

Cet hamiltonien, utilisé sous des formes voisines par Gladney et par Ishikawa et Moriya, est trop complet pour notre propos, puisque nous ne nous intéressons pas aux niveaux de haute énergie entre 800 et 1400 cm^{-1} . Il contient 5 paramètres : même en les calculant à partir des données expérimentales (énergies des 5 doublets excités et facteurs de Landé g_x , g_y , g_z du fondamental), on peut obtenir

différents jeux de paramètres dont aucun n'est pleinement satisfaisant [123].

Nous ne traitons pas tous les excitons issus de $^4T_{1g}$ sur le même pied : on peut remarquer avec Allen [57] que la séparation entre les deux doublets les plus bas et les niveaux d'excitons plus élevés (vers 1000 cm^{-1} dans CoF_2) devient arbitrairement grande si le champ orthorhombique augmente assez pour bloquer complètement le moment orbital. Dans cette limite, les 4 niveaux les plus bas forment un quadruplet $S = 3/2$.

Nous ne considérons donc explicitement que les 2 doublets de Kramers les plus bas. Nous les décrivons, en adoptant la méthode préconisée par Lines, avec un hamiltonien de spin ($S = 3/2$) de la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{Co}} = \delta S_z^2 + \gamma (S_x^2 - S_y^2) .$$

Introduisons les interactions d'échange. Nous les traduisons par un terme αS_z qu'il faut ajouter dans $\mathcal{H}_{\text{Co}}$ pour décrire un champ magnétique parallèle à $\langle c \rangle$ (champ d'échange ou champ extérieur appliqué correspondent au même terme). Des termes bilinéaires $-2J_{ij} S_i^z S_j^z$ et $-J_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+)$ permettent plus de précision dans la description.

3. Etude de l'hamiltonien effectif.

Soit

$$\mathcal{H}_{\text{Co}} = \delta S_z^2 + \gamma (S_x^2 - S_y^2) .$$

Nous notons que

$$S_x^2 - S_y^2 = \frac{1}{2} (S^+{}^2 - S^-{}^2) .$$

Nous utilisons la représentation $|S, S_z\rangle$. Pour un spin $S = 3/2$, nous avons une base $\{|S_z = -3/2\rangle, |S_z = -1/2\rangle, |S_z = +1/2\rangle, |S_z = +3/2\rangle$ dans laquelle $\mathcal{H}_{\text{Co}}$ s'écrit sous forme matricielle :

$$\mathcal{H}_{Co} = \begin{pmatrix} 9\delta/4 & 0 & \gamma\sqrt{3} & 0 \\ 0 & \delta/4 & 0 & \gamma\sqrt{3} \\ \gamma\sqrt{3} & 0 & \delta/4 & 0 \\ 0 & \gamma\sqrt{3} & 0 & 9\delta/4 \end{pmatrix}$$

La résolution de l'équation séculaire donne deux niveaux doublement dégénérés d'énergies :

$$E_- = \frac{5\delta}{4} - (\delta^2 + 3\gamma^2)^{1/2}, \quad E_+ = \frac{5\delta}{4} + (\delta^2 + 3\gamma^2)^{1/2},$$

auxquelles correspondent les états :

$$\begin{array}{ll} E_- & \begin{array}{l} |-,0\rangle = a|3/2\rangle + b|-1/2\rangle \\ |-,1\rangle = a|-3/2\rangle + b|1/2\rangle \end{array} \\ E_+ & \begin{array}{l} |+,2\rangle = b|3/2\rangle - a|-1/2\rangle \\ |+,3\rangle = b|-3/2\rangle - a|1/2\rangle \end{array} \end{array}$$

avec la relation suivante entre les coefficients a et b :

$$a/b = [\delta - (\delta^2 + 3\gamma^2)^{1/2}] / \gamma\sqrt{3}, \quad a^2 + b^2 = 1.$$

Ajoutons un terme $-\alpha S_z$ pour décrire l'effet d'un champ parallèle à $\langle c \rangle$. Un champ moléculaire correspond par exemple à : $-2J_z \langle S_\delta^z \rangle$, S_δ^z étant la composante S_z du spin au site δ voisin du Co^{2+} . Pour un champ magnétique extérieur parallèle à $\langle c \rangle$, on trouve : $W = -g_Z \beta H_Z S_z$. Le terme S_z a un double effet : 1) il lève la dégénérescence de chaque doublet ; 2) il mélange entre eux les deux doublets.

De l'hamiltonien

$$\mathcal{H}_{Co} = \delta S_z^2 + \gamma (S_x^2 - S_y^2) - \alpha S_z$$

on tire par un calcul élémentaire, un nouveau jeu de valeurs propres :

$$\begin{array}{ll} E_0 & = \frac{5\delta}{4} - \frac{\alpha}{2} - [(\delta - \alpha)^2 + 3\gamma^2]^{1/2}, \\ E_1 & = \frac{5\delta}{4} + \frac{\alpha}{2} - [(\delta + \alpha)^2 + 3\gamma^2]^{1/2}, \\ E_2 & = \frac{5\delta}{4} - \frac{\alpha}{2} + [(\delta - \alpha)^2 + 3\gamma^2]^{1/2}, \\ E_3 & = \frac{5\delta}{4} + \frac{\alpha}{2} + [(\delta + \alpha)^2 + 3\gamma^2]^{1/2}, \end{array}$$

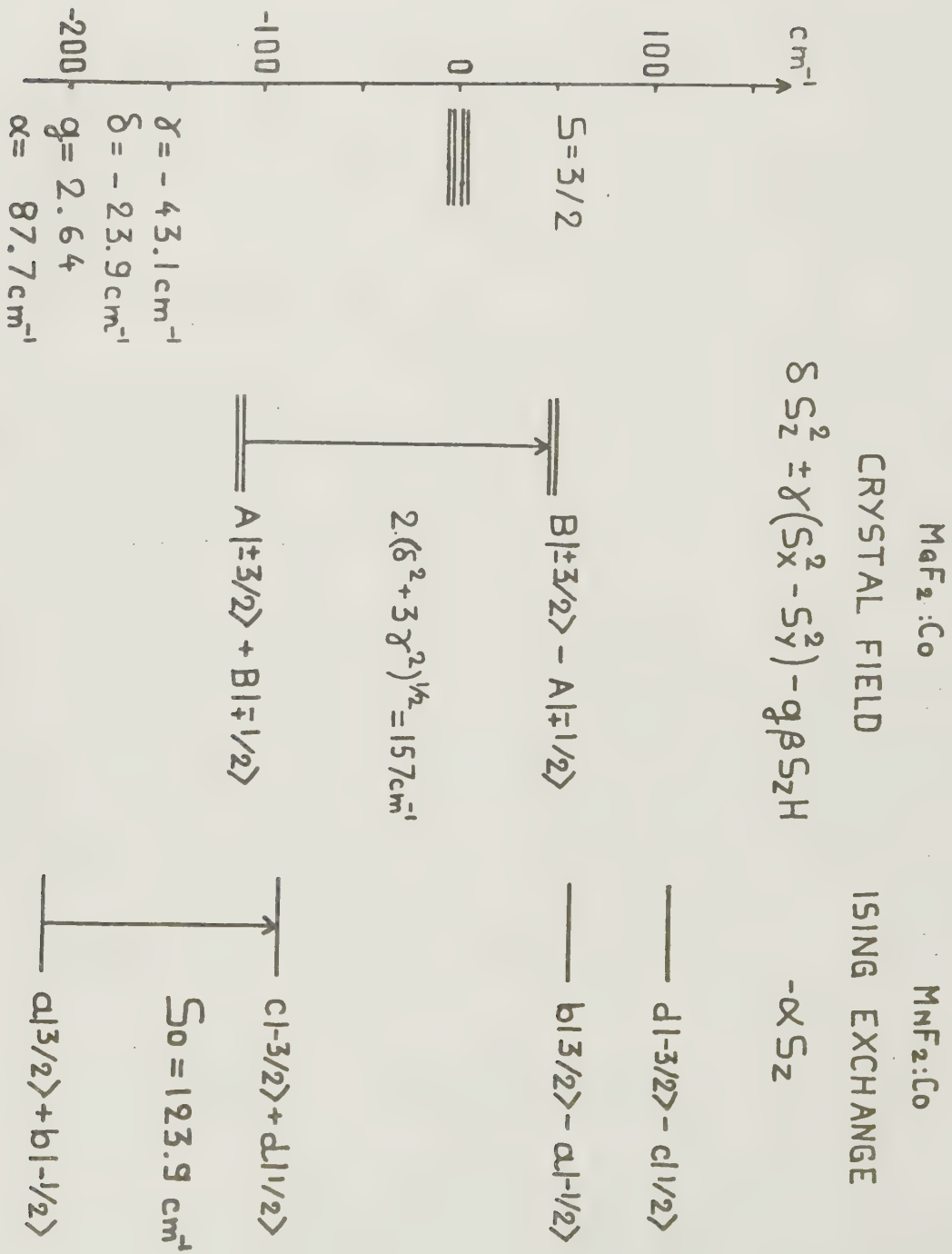


Fig. 55 - Hamiltonien de spin du Co^{2+} .

auxquelles correspondent les états suivants :

$$|0\rangle = a|3/2\rangle + b|-1/2\rangle ,$$

$$|1\rangle = c|-3/2\rangle + d|1/2\rangle ,$$

$$|2\rangle = b|3/2\rangle - a|-1/2\rangle ,$$

$$|3\rangle = d|-3/2\rangle - c|1/2\rangle .$$

Pour α petit, l'ordre des niveaux est le suivant :

$$\alpha > 0 : E_0 < E_1 < E_2 < E_3 \quad \text{et} \quad \alpha < 0 : E_1 < E_0 < E_3 < E_2 .$$

Les coefficients a, b, c, d , satisfont les relations :

$$a^2 + b^2 = 1 \quad \frac{a}{b} = \frac{\delta - \alpha - [(\delta - \alpha)^2 + 3\gamma^2]^{1/2}}{\gamma \sqrt{3}} ,$$

$$c^2 + d^2 = 1 \quad \frac{c}{d} = \frac{\delta + \alpha - [(\delta - \alpha)^2 + 3\gamma^2]^{1/2}}{\gamma \sqrt{3}} .$$

(Pour $\alpha = 0$, on retrouve le cas simple initial).

A des valeurs opposées de α correspondent des champs magnétiques opposés qui tendent à stabiliser des états de composantes S_z opposées : les énergies calculées restent les mêmes avec les permutations $0 \leftrightarrow 1$ et $2 \leftrightarrow 3$.

Le cas $\alpha = 0$ décrit l'ion Co^{2+} dans un champ cristallin adéquat, analogue à celui de CoF_2 . On peut le concrétiser par du Co^{2+} substitué à Mg^{2+} dans MgF_2 : les fluorures MF_2 ($M : \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg}$, etc.) ont des structures isomorphes avec des paramètres très voisins (cf. chapitre III) et les champs cristallins agissant sur un Co^{2+} substitué à M^{2+} seront très voisins dans tous ces composés.

Le cas $\alpha \neq 0$ correspond à un champ magnétique parallèle à $\langle c \rangle$: α peut prendre une valeur importante en présence d'échange.

4. Détermination expérimentale des paramètres de ^{59}Co . Absorption infrarouge dans $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$.

Nous voulons obtenir les paramètres γ et δ . En champ nul ($\alpha = 0$) nous pouvons mesurer la séparation des deux doublets $E_+ - E_-$. Sous champ magnétique extérieur ($\alpha \neq 0$ mais petit) nous obtenons les facteurs de Landé du doublet fondamental et du doublet excité. Ces trois mesures permettent de déterminer δ et γ et d'obtenir le rapport $\alpha/\beta H_{\text{ext}} = k_z$.

Des expériences d'absorption infrarouge sur $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$
 ($\text{Co}^{2+} \sim 1\%$) que nous avons faites sur le spectromètre interférométrique, ont donné les résultats suivants :

On observe une raie en champ nul dans les polarisations α et π ($H \perp c$) de caractère dipolaire magnétique vers $156 \text{ cm}^{-1} \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$. Sa largeur est d'environ 6 cm^{-1} .

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, on observe un déplacement qui correspond aux modifications des niveaux E_0 et E_2 :
 polarisation α , $H_{\text{ext}} // c$ ($H = 35 \text{ kG}$), $E_2 - E_0 = 160,4 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$;
 polarisation π , $H_{\text{ext}} // c$ ($H = 35 \text{ kG}$), $E_2 - E_0 = 161,4 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$.
 Nous utiliserons par la suite la valeur pondérée entre les deux mesures : $E_2 - E_0 \sim 161 \text{ cm}^{-1}$.

Nous observons également la transition entre les deux sous-niveaux du doublet fondamental : $E_1 - E_0$. Dans un champ $H_{\text{ext}} = 35 \text{ kG}$ parallèle à $\langle c \rangle$, nous mesurons : $\Delta E = 6,81 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$. La raie a une largeur expérimentale de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, limitée par la résolution du montage expérimental. On en tire :

$$\Delta E = g_z \beta H_z ,$$

$$g_z = 4,18 \pm 0,04 .$$

Ce résultat est en accord avec la valeur très précise obtenue en R.P.E. [123] :

$$g_z = 4,240$$

que nous utiliserons par la suite.

Nous mesurons pour le doublet excité des facteurs de Landé :

$$H_{\text{ext}} // \langle c \rangle : g_{001} = 1,0 \pm 0,3 ;$$

$$H_{\text{ext}} // \langle 110 \rangle : g_{110} = 5,0 \pm 1,5 .$$

Paramètres de $\mathcal{H}_{\text{Co}}$.

Les valeurs de $E_+ - E_-$, g_{001} pour le doublet fondamental et g_{001} pour le doublet excité permettent de déterminer γ , δ et $k_z = \alpha / \beta H_{\text{ext}}$.

Le meilleur jeu de valeurs correspond à :

$$\gamma = 43,15 \text{ cm}^{-1} , \quad \delta = -23,9 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad k_z = \alpha / \beta H_{\text{ext}} ,$$

$$\alpha = 4,3 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } H_{\text{ext}} = 35 \text{ kG, soit } k_z = 2,65 .$$

Avec ces valeurs :

$$E_+ - E_- = 156,9 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour } H_{\text{ext}} = 0 ;$$

$$E_1 - E_0 = 6,92 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_3 - E_2 = 1,7 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour } H_{\text{ext}} = 35 \text{ kG} .$$

Une variation des paramètres autour de ces valeurs modifie légèrement les énergies calculées. Nous disposons d'un test sensible avec l'énergie $E_1 - E_0$ de la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ pour évaluer l'erreur possible. Ainsi γ est déterminé avec une précision de l'ordre de 3%, et δ à 5% près. Nous prendrons :

$$\underline{\gamma = 43 \text{ cm}^{-1} , \quad \delta = -24 \text{ cm}^{-1} .}$$

De plus, $\alpha = 4,3 \text{ cm}^{-1}$ pour 35 kG.

Nous avons calculé les positions des niveaux en fonction de α pour des valeurs comprises entre 0 et 100 cm^{-1} (Fig. 57). Avec les valeurs expérimentales de γ et δ , les niveaux restent toujours dans l'ordre $E_0 < E_1 < E_2 < E_3$.

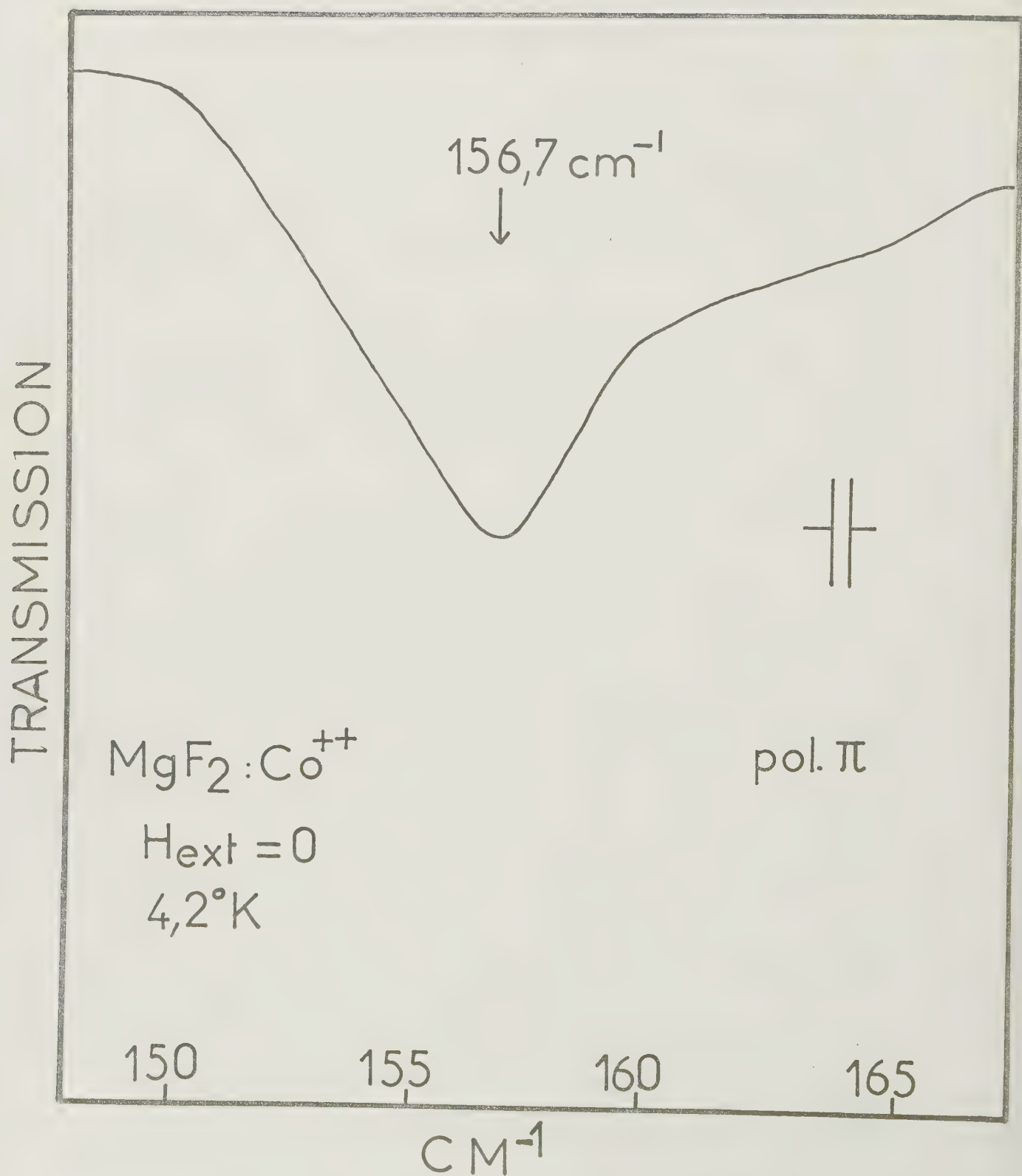


Fig. 56 - $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$ - Transmission au voisinage de 160 cm^{-1} , à $4,2^\circ\text{K}$.

5. Transposition de l'hamiltonien de spin au cas du Co^{2+} dans MnF_2 .

L'hamiltonien de spin devrait décrire de façon adéquate les excitations les plus basses du Co^{2+} dans une matrice avec la même symétrie, telle que MgF_2 , CoF_2 ou MnF_2 . Le paramètre α est relié maintenant aux constantes d'échanges Co^{2+} -hôte :

$$\alpha = 2 J_Z \langle S_{\delta}^Z \rangle \quad \text{ou} \quad \alpha = 2 J_{Z_1} \langle S_{\delta_1}^Z \rangle + 2 J_{Z_2} \langle S_{\delta_2}^Z \rangle .$$

Soit $\alpha = -40 J_2' + 10 J_1'$ dans le cas de MnF_2 ($\langle S_{\delta}^Z \rangle \approx \pm 5/2$) .

Pour tester cette transplantation du Co^{2+} et de son hamiltonien de spin dans MnF_2 , intéressons-nous à la première transition possible $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$. C'est l'équivalent du mode s_0 du Ni^{2+} dans MnF_2 : les 4 niveaux qui décrivent le Co^{2+} peuvent se traiter de manière analogue aux sous-niveaux S_Z du Ni^{2+} . Le caractère orbital du Co^{2+} complique les 4 niveaux qui correspondent à des combinaisons linéaires d'états $S_Z = \pm 3/2$ et $S_Z = \mp 1/2$, mais on peut calculer les modes de magnon en poursuivant cette analogie formelle entre les niveaux $|0\rangle$ à $|4\rangle$ du Co^{2+} et les niveaux $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ du Ni^{2+} . Les 3 niveaux excités correspondent de cette manière à des modes s_0 , s_0^2 , s_0^3 .

Parmi les raies de $\text{MnF}_2:\text{Co}$ observées expérimentalement, une seule peut correspondre au mode s_0 : la raie d'absorption ou de diffusion à $123,5 \text{ cm}^{-1}$ avec un $g_{\text{eff}} = 6,44$. Les règles de sélection correspondent à une transition dipolaire magnétique. De plus, si l'on interprète les raies vers $165-170 \text{ cm}^{-1}$ comme des modes de paire avec excitation simultanée du Co^{2+} et des Mn^{2+} seconds voisins, la différence entre les énergies correspond en gros aux magnons de bord de zone de MnF_2 ($\Delta E \sim 45 \text{ cm}^{-1}$).

Il nous reste donc à vérifier si l'hamiltonien de spin permet d'obtenir des valeurs convenables pour l'énergie et le facteur de Landé du mode s_0 .

On peut toujours ajuster l'énergie de la raie observée à celle d'une transition s_0 ; ainsi nous trouvons :

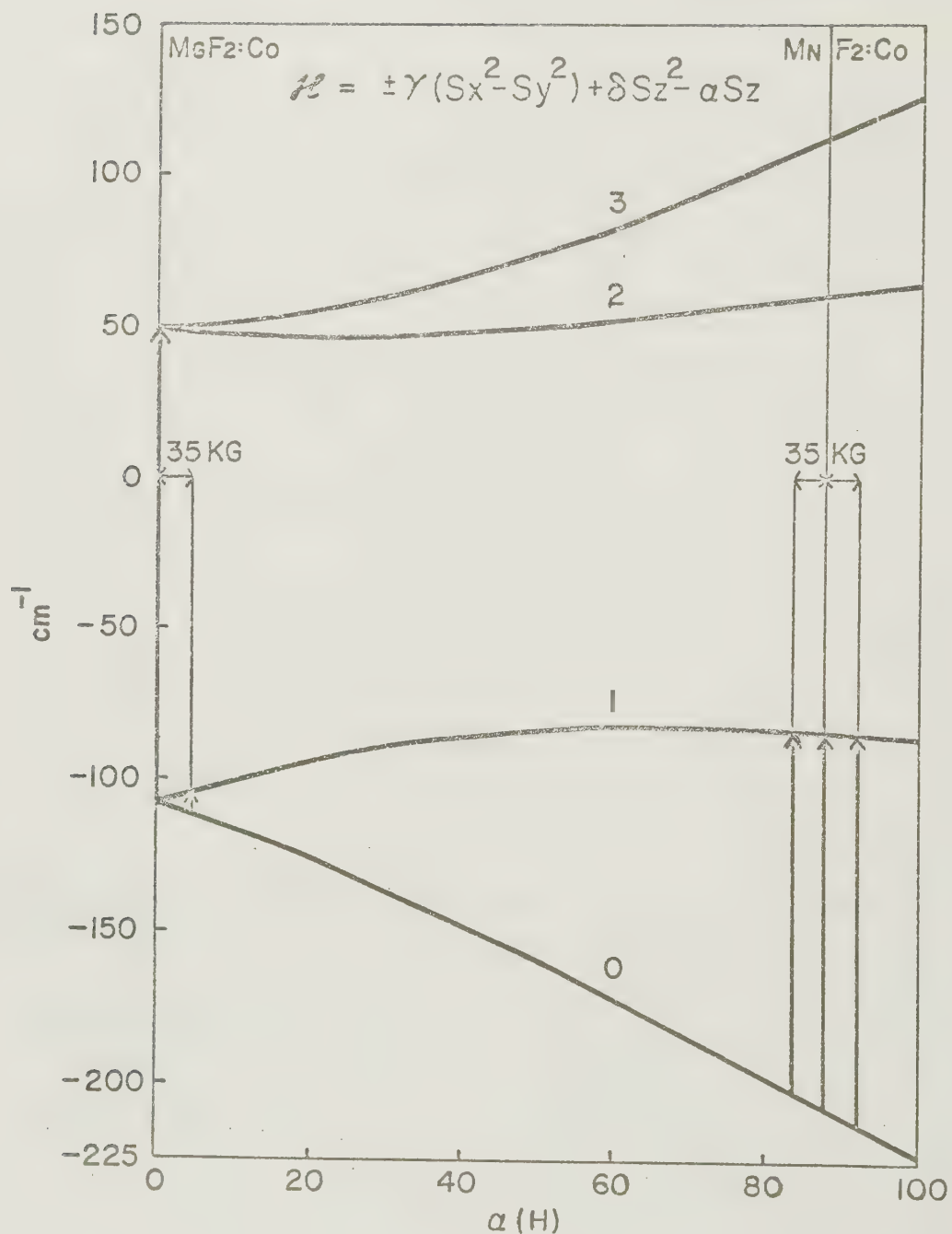


Fig. 57 - Niveaux de l'hamiltonien de spin de l'ion Co^{2+} en fonction du champ effectif agissant sur le Co^{2+} , mesuré par le paramètre α . Les niveaux de $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$ correspondent à $\alpha = 0$ et à son voisinage en présence d'un champ $H_{\text{ext}}//c$ et ceux de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ à $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$.

$$\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } E_1 - E_0 = 123,7 \text{ cm}^{-1}.$$

Nous disposons de la valeur du facteur de Landé pour évaluer la cohérence du calcul. Nous notons qu'en présence d'un champ magnétique extérieur, des impuretés Co^{2+} situées sur les sous-réseaux opposés subiront des déplacements de leurs niveaux en sens opposés:

$$\Delta E = \pm g_{S_0} \beta H_Z |S_Z|,$$

puisque sur les sous-réseaux + et - nous avons $S_{Z+} = -S_{Z-}$.

Ainsi donc la séparation expérimentale observée entre les deux composantes de la raie s_0 correspond très sensiblement au double du déplacement de la transition s_0 sous l'action d'un champ extérieur.

Les mesures effectuées sur $\text{MgF}_2:\text{Co}$ nous ayant fourni une calibration de α en fonction du champ H_{ext} , il suffit pour calculer la séparation des deux composantes de calculer leurs énergies pour les valeurs de α : $\alpha = \alpha_{\text{Mol}} \pm \alpha_{H_{\text{ext}}}$. $\alpha_{\text{Mol}} = 87,7 \text{ cm}^{-1}$ correspond au champ moléculaire.

Dans un champ extérieur, $\alpha = \alpha_{\text{Mol}} \pm k_Z \beta H_Z$ si $H // \langle 001 \rangle$.

$\alpha_{H_{\text{ext}}} = 4,3 \text{ cm}^{-1}$ correspond à un champ extérieur de 35 kG, le signe + correspondant au sous-réseau dont l'aimantation est parallèle à H_{ext} .

Pour $\alpha = 4,3 \text{ cm}^{-1}$ nous trouvons : $E_{S_{0-}} = 118,6 \text{ cm}^{-1}$,

$E_{S_{0+}} = 128,8 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E_{\text{cal}} = 10,2 \text{ cm}^{-1}$.

Les valeurs expérimentales sont : $E_{S_{0-}} = 118,5 \text{ cm}^{-1}$,

$E_{S_{0+}} = 129 \text{ cm}^{-1}$.

On trouve ainsi un facteur de Landé du mode s_0 :

$$g_{S_{0 \text{ calc.}}} = 3,11$$

au lieu de

$$g_{S_{0 \text{ exp.}}} = 3,22 \pm 0,1.$$

L'accord des calculs avec l'expérience est tout à fait convenable et nous incite donc à penser que le hamiltonien de spin nous fournit une description très raisonnable des niveaux de l'ion Co^{2+} dans un champ moléculaire.

Notons ici que le champ moléculaire a pour effet d'aligner les spins dans sa direction. Si nous calculons les fonctions d'ondes des 4 niveaux, nous trouvons :

pour $\alpha = 0$:

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} |0\rangle \\ |1\rangle \end{aligned} \right\} &= 0,808 \left| \pm 3/2 \right\rangle - 0,590 \left| \mp 1/2 \right\rangle & \langle S_z \rangle &= \pm 0,81 , \\ |2\rangle \\ |3\rangle \end{aligned} \left. \right\} &= 0,590 \left| \pm 3/2 \right\rangle + 0,808 \left| \mp 1/2 \right\rangle & \langle S_z \rangle &= \mp 0,20 ,\end{aligned}$$

$$\text{soit } a/b = c/d = -1,37 ;$$

pour $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$:

$$\begin{aligned} |0\rangle &= 0,957 \left| 3/2 \right\rangle - 0,291 \left| -1/2 \right\rangle & \langle S_z \rangle &= 1,33 \\ |1\rangle &= 0,419 \left| -3/2 \right\rangle - 0,908 \left| 1/2 \right\rangle & \langle S_z \rangle &= 0,15 \\ |2\rangle &= -0,291 \left| 3/2 \right\rangle - 0,957 \left| -1/2 \right\rangle & \langle S_z \rangle &= -0,33 \\ |3\rangle &= -0,908 \left| -3/2 \right\rangle - 0,419 \left| 1/2 \right\rangle & \langle S_z \rangle &= -1,15 .\end{aligned}$$

Dans le champ d'échange il y a donc un mélange considérable des deux doublets et les quatre niveaux de l'ion Co^{2+} se sont beaucoup rapprochés de sous-niveaux S_z d'un spin $S = 3/2$.

Pouvons-nous justifier l'emploi des mêmes paramètres γ et δ dans les cas de $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$ et de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$? Le jeu de γ et δ décrit non seulement $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ mais aussi CoF_2 .

Allen, en utilisant les paramètres que nous avons calculés, étudie en détail les modes uniformes ($\vec{k} = 0$) de CoF_2 (magnons et excitons). Il calcule dans l'état fondamental $\langle S_z \rangle = 1,13$ alors que les expériences de R.M.N. donnent 1,25, soit un accord de l'ordre de 10%. Notons la faible sensibilité de $\langle S_z \rangle$ à α dans le cas du Co^{2+} : $\alpha = zJ \langle S_z \rangle = 35,6 \text{ cm}^{-1}$. (CoF_2 est un système où les effets d'anisotropie ont autant d'importance, sinon plus, que l'échange, alors que c'est l'inverse pour $\text{MnF}_2:\text{Co}$). Par ailleurs, Allen peut calculer le spectre des excitations de CoF_2 avec une bonne précision à $k = 0$ en incluant le couplage spin-phonon. Il semble que les paramètres de CoF_2 soient corrects à mieux de 10% près. Nous obtenons aussi des résultats cohérents avec $\text{MnF}_2:\text{Co}$,

alors que certains paramètres calculés, par exemple g_{S_0} , sont très sensibles aux valeurs employées. Nous pensons pouvoir en conclure que dans ce cas là aussi les paramètres sont corrects à 10% près.

N.B. - Les valeurs calculées par Lines [127] diffèrent des nôtres de 10-15% parce qu'il utilise une ancienne valeur expérimentale (175 cm^{-1} au lieu de 157 cm^{-1}) [126], peu précise, pour la séparation des doublets $E_+ - E_-$.

6. Justification de l'hamiltonien de spin.

Nous suivrons le traitement donné par Allen [57] pour CoF_2 et qui peut s'appliquer également à $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$. Dans la recherche de l'état fondamental de $^4T_{1g}$ sous l'action de l'échange et du couplage spin-orbite, nous voulons en déterminer le caractère orbital correct. Le champ cristallin orthorhombique lève la dégénérescence orbitale et nous avons 3 niveaux, correspondant à des orbitales $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$.

_____	$ z\rangle$	E_1	$ x\rangle$, $ y\rangle$ sont issus de $^4E(^4T_{1g})$ et $ z\rangle$ de $^4A_2(^4T_{1g})$, eux-mêmes résultant du champ cristallin tétragonal.
_____	$ y\rangle$	$E_2 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$	
_____	$ x\rangle$		

L'hamiltonien à traiter a la forme suivante pour une paire $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}$:

$$\mathcal{H} = \lambda \vec{L}_A \cdot \vec{S}_A + \lambda \vec{L}_B \cdot \vec{S}_B + \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \gamma\delta}} J \begin{pmatrix} \alpha & \gamma \\ \beta & \delta \end{pmatrix} \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B + K \begin{pmatrix} \alpha & \gamma \\ \beta & \delta \end{pmatrix}$$

pour les sites voisins A et B. $J \begin{pmatrix} \alpha & \gamma \\ \beta & \delta \end{pmatrix}$ décrit un échange non-diagonal entre les sites A et B, obtenu en modifiant de $|\alpha\rangle$ à $|\beta\rangle$ l'état orbital du site A, et de $|\gamma\rangle$ à $|\delta\rangle$ celui en B. $K \begin{pmatrix} \alpha & \gamma \\ \beta & \delta \end{pmatrix}$ décrit un effet analogue qui, ne dépendant pas du spin, n'introduit que des effets d'ordre élevé.

Ceci se simplifie dans $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ où il suffit de considérer

$$\mathcal{H} = \lambda \vec{L}_{\text{Co}} \cdot \vec{S}_{\text{Co}} + \sum_{\alpha\beta} J_{\beta}^{(\alpha)} \vec{S}_{\text{Co}} \cdot \vec{S}_{\text{Mn}}$$

(le Mn^{2+} se trouve dans un état singulet orbital).

En effectuant le calcul de perturbation pour trouver l'état orbital fondamental, nous utilisons les λ et J comme paramètres du développement. Les résultats sont les suivants :

1°) au 1er ordre on obtient l'échange diagonal isotrope utilisé ici

$$J_{\text{x}}^{(\text{x})} \vec{S}_{\text{Co}} \cdot \vec{S}_{\text{Mn}} ;$$

2°) au 2è ordre on trouve des termes en λ^2 , λJ et J^2 ; les termes en λ^2 sont les plus importants :

$$-\left(\frac{\lambda^2}{E_2} - \frac{\lambda^2}{2E_1}\right) S_z^2 + \frac{\lambda^2}{2E_1} (S_x^2 - S_y^2)$$

avec $\lambda \sim 230 \text{ cm}^{-1}$, $E \sim 10^3 \text{ cm}^{-1} \longrightarrow \lambda^2/2E \sim 25 \text{ cm}^{-1}$;

les termes en λJ sont beaucoup plus petits, $\lambda/J \sim 10^2$: ils définissent un terme d'échange antisymétrique (interaction de Dzialoshinski-Moriya) en : $\frac{\lambda}{E} J_{\text{z}}^{(\text{x})} \vec{S}_{\text{Co}} \times \vec{S}_{\text{Mn}}$.

Allen a calculé, dans le cas de CoF_2 , toutes les interactions possibles au 2è ordre en λ et au 1er ordre en J , c'est-à-dire les effets d'anisotropie locale de l'ion Co^{2+} , l'échange bilinéaire et certaines interactions multipolaires.

Quand on passe de $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$ à CoF_2 puis à $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$, on introduit un échange de plus en plus important qui modifie en principe les paramètres γ et δ de l'hamiltonien de spin. Or les termes en λJ et J^2 se traduisent seulement par des corrections de quelques % sur les termes en λ^2 et ceci justifie le maintien des mêmes valeurs des paramètres dans les 3 systèmes.

7. L'hamiltonien de $\text{MnF}_2:\text{Co}$.

Nous avons une description de l'ion Co^{2+} en champ moléculaire par le terme αS_z de l'hamiltonien de spin. Pour décrire l'échange isotrope habituel, ou un échange simplifié de type Ising, il suffit de modifier ce terme en le remplaçant par

$$\sum_{\delta} -2 J' \vec{S}_{\text{Co}} \cdot \vec{S}_{\delta\text{Mn}} \quad \text{ou} \quad \sum_{\delta} -2 J' S_{\text{Co}}^z S_{\delta\text{Mn}}^z .$$

Pour décrire complètement le système $\text{MnF}_2:\text{Co}$, nous introduisons aussi les échanges entre Mn^{2+} :

$$\sum_{\langle ij \rangle} -2 J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = - \sum_{\langle ij \rangle} 2 J_{ij} (S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} S_i^+ S_j^- + \frac{1}{2} S_i^- S_j^+)$$

en étendant la sommation aux paires de 1ers et 2^{es} voisins.

Nous négligeons pour l'instant l'échange entre le Co^{2+} et ses deux 1ers voisins Mn^{2+} : nous ne disposons pas de données suffisantes pour le préciser. Nous en discuterons par la suite les effets éventuels, ainsi que ceux de l'échange antisymétrique.

Nous complétons la description par des termes Zeeman et des termes d'anisotropie, analogues à ceux vus pour $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$. Ici aussi nous pouvons avoir un modèle d'Ising facile à étudier, en omettant les termes transverses en $\sum_{\langle ij \rangle} -J_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+)$. La seule différence par rapport au Ni^{2+} est dans la description plus compliquée des niveaux du Co^{2+} par des mélanges de $S_z = \pm 3/2$ et de $S_z = \pm 1/2$.

Dans ces conditions, nous obtenons l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{c.c.Co}} + \mathcal{H}_{\text{Co-Mn}} + \mathcal{H}_{\text{Mn-Mn}} + \mathcal{H}_{\text{anis.}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$$

avec

$$\mathcal{H}_{\text{c.c.Co}} = \delta S_z^2 + \gamma (S_x^2 - S_y^2) ,$$

$$\mathcal{H}_{\text{Co-Mn}} = - \sum_{\delta} 2 J'_{\delta} \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\delta} ,$$

$$\mathcal{H}_{\text{Mn-Mn}} = \sum_{\langle kl \rangle} -2 J_{kl} \vec{S}_k \cdot \vec{S}_l , \quad \langle kl \rangle : \text{paires Mn-Mn} ,$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{anis.}} &= -\beta H_A \left(\sum_i g_i S_i^Z - \sum_j g_j S_j^Z \right) , \\ \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} &= \sum -\mu H = -\beta H \left(\sum_i g_i S_i^Z + \sum_j g_j S_j^Z \right) ,\end{aligned}$$

i : sites du sous-réseau +,

j : sites du sous-réseau -.

Nous pouvons alors étudier les magnons d'impureté de l'ion Co^{2+} .

Chapitre XIII

CALCUL DES MODES D'IMPURETE DE L'ION Co^{2+}

Nous allons exposer comment appliquer la méthode d'étude des magnons d'impureté à l'étude de l'ion Ni^{2+} dans MnF_2 . Nous suivons la même approche qu'avec l'ion Ni^{2+} en donnant d'abord le modèle d'Ising qui définit un système d'états de base. Comme pour le Ni^{2+} , nous obtenons des modes localisés sur le Co^{2+} , des modes de couche sur les Mn^{2+} voisins et des modes de paire $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$. On ne peut pas parler de déviations de spin de l'ion Co^{2+} mais de transition de l'état fondamental $|0\rangle$ aux 1er, 2è ou 3è états excités. Par la suite nous envisagerons l'effet des termes transverses $J_{ij} S_i^+ S_j^-$ traités par la méthode de perturbation et nous comparerons les calculs aux données expérimentales.

Modèle d'Ising pour $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$.

Nous remplaçons les termes d'échange dans l'hamiltonien de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$ (chapitre XII) par la partie d'Ising :

$$\sum_{\langle kl \rangle} -2 J_{kl} S_k^z S_l^z$$

soit

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}_{\text{Co-Mn}}} = \sum_{\delta_1} -2 J_1' S_0^z S_{\delta_1}^z + \sum_{\delta_2} -2 J_2' S_0^z S_{\delta_2}^z .$$

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}_{\text{Mn-Mn}}} \text{ reste le même que dans le cas de } \text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+} .$$

Nous pouvons évaluer l'échange entre le Co^{2+} et ses voisins Mn^{2+} :

$$\alpha = -2 z_2 J_2' S_{\text{Mn}_2}^z - 2 z_1 J_1' S_{\text{Mn}_1}^z .$$

Dans le modèle d'Ising les spins des Mn sont parfaitement alignés dans l'état fondamental : $S_{Mn_2}^Z = -5/2$, $S_{Mn_1}^Z = +5/2$,

$$\alpha = -40 J_2' + 10 J_1' .$$

Avec la valeur expérimentale $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$, on trouve, en négligeant J_1' :

$$J_2' \simeq -2,2 \text{ cm}^{-1} .$$

Nous avons supposé un couplage antiferromagnétique entre le Co^{2+} et ses 2^è voisins Mn^{2+} . Ce choix se justifie par les analogies entre les propriétés magnétiques de MnF_2 et CoF_2 ; nous le confirmerons par la mesure du facteur de Landé des modes de paire $Co^{2+}-Mn^{2+}$ et par les calculs des niveaux d'énergie.

L'hamiltonien d'Ising prend finalement la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = & \gamma (S_0^x^2 - S_0^y^2) + \delta (S_0^z)^2 \\ & - \sum_{\delta_2} 2 J_2' S_0^Z S_{\delta_2}^Z - \sum_{\delta_1} 2 J_1' S_0^Z S_{\delta_1}^Z \\ & - \sum_{\langle ij \rangle} 2 J_2 S_i^Z S_j^Z - \sum_{\langle kk' \rangle} 2 J_1 S_k^Z S_{k'}^Z , \\ & \text{2^è voisins Mn-Mn} \quad \text{1^{ers} voisins Mn-Mn} \\ & + \beta H \sum_l g_l S_l^Z \\ & + \beta H_A \left(\sum_i g_i S_i^Z - \sum_j g_j S_j^Z \right) , \quad (\vec{H} \text{ et } \vec{H}_A // Oz) . \end{aligned}$$

Etats de base du modèle d'Ising - Classification des modes.

Nous pouvons énumérer les états du système en précisant l'état d'excitation de l'ion Co^{2+} : $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ ou $|3\rangle$, et les états de déviation de spin sur chacun des sites Mn^{2+} . Les excitations du Co^{2+} dépendent par l'intermédiaire du terme αS_z des déviations de spin sur les voisins Mn^{2+} : la fonction d'onde de $|0\rangle$ par exemple pour le Co^{2+} est fonction des déviations de spin des 10 plus proches voisins Mn^{2+} .

On peut cependant classer les différents états en employant les notations définies pour le Ni^{2+} :

$$|\varphi\rangle = |p, q, r, s, \dots\rangle$$

ou encore

$$|\varphi\rangle = |p_{\text{Co}}, (q_i), (r_j), (s_k), \dots\rangle$$

où p indique l'état de l'impureté,

q_i le nombre de déviations de spin au site i de la couche de 2^e voisin,

r_j les déviations de spin au site j de la 3^e couche,
etc..

On définit ainsi, en conservant l'analogie avec $\text{MnF}_2:\text{Ni}^{2+}$:

1°) Un état sans excitation sur le Co^{2+} ni déviation de spin sur aucun Mn^{2+} . C'est l'état fondamental du modèle d'Ising (état de Néel) : $|F\rangle = |0, 0, \dots\rangle$.

2°) Des états avec une excitation sur le Co^{2+} ou une déviation de spin sur un seul site Mn^{2+} . Une excitation sur le Co^{2+} correspond au mode $|s_0\rangle = |1, 0, 0, \dots\rangle$. Une déviation de spin sur un Mn^{2+} correspond aux modes de couche $|0, 1, 0, \dots\rangle$ dont on peut faire des combinaisons symétriques dénotées : $|s_1\rangle$, $|p_{\pm}\rangle$, $|p_z\rangle$, $|d_{xy}\rangle$, $|d_{\pm}\rangle$, $|f\rangle$.

3°) Des états de paire d'excitation : une excitation sur le Co^{2+} et une déviation de spin sur l'un des Mn^{2+} de la 2^e couche : $|1, 1, 0, 0\rangle$, avec lesquels on forme des combinaisons symétriques : $|s_0 s_1\rangle$, $|s_0 p\rangle$, $|s_0 d\rangle$, $|s_0 f\rangle$.

On peut continuer en considérant tous les états possibles.

Remarque - Les modes de couche avec une déviation de spin sur un Mn^{2+} second voisin correspondent à :

$$|0, 1, 0, 0, \dots\rangle = \left| |0\rangle, s_z^{(2)} = -5/2 \text{ sauf pour } s_z^{(2i)} = -3/2, s_z^{(3)} = 5/2, \dots \right\rangle.$$

L'ion Co^{2+} se trouve ici dans l'état

$$|0\rangle = a' |3/2\rangle + b' |-1/2\rangle.$$

Les coefficients a et b dépendent du champ d'échange et donc de l'excitation d'une déviation de spin au voisinage du Co^{2+} . Ainsi pour une déviation de spin sur l'un des 2^es voisins, on trouve :

$$\begin{aligned}\alpha' &= -2 J'(z-1)(-S) - 2 J'(-S+1) \\ &= +2 J'(zS-1) = 38 J' , \quad (J'_1 = 0) ,\end{aligned}$$

d'où des coefficients a' et b' légèrement différents de ceux utilisés pour l'état fondamental.

On peut noter qu'un $\Delta\alpha' = -2J' \simeq 4,4 \text{ cm}^{-1}$ équivaut à l'application d'un champ extérieur de 35 kG et se traduit pour la transition s_0 par un déplacement de quelques 5 cm^{-1} : l'effet est important et il faut en tenir compte dans les calculs.

Pour les modes de paire $|1,1,0,0\rangle$ l'ion Co^{2+} se trouve dans un état $|1\rangle = c'|-3/2\rangle + d'| -1/2\rangle$ correspondant à $\alpha' = 2J'(zS-1)$,
 $|1,1,0,0\rangle = |1\rangle, S_z^{(2)} = -5/2$ sauf pour $S_z^{(2i)} = -3/2, S_z^{(3)} = 5/2, \dots > .$

On trouve ainsi pour les énergies d'Ising des différents modes :

$$\begin{aligned}\text{mode } s_0 &|1,0,0,0,\dots\rangle, E_1(80J') - E_0(80J'), (\alpha = 80J') ; \\ \text{mode de couche} &|0,1,0,0\rangle, E_0(78J') - E_0(80J') - 35J_2 + 10J_1 ; \\ \text{mode de paire} &|1,1,0,0\rangle, E_1(78J') - E_0(80J') - 35J_2 + 10J_1 .\end{aligned}$$

Résultats du modèle d'Ising

Le modèle d'Ising prévoit :

- 1°) Un mode s_0 avec une énergie $123,9 \text{ cm}^{-1}$ (expérience : $123,7 \text{ cm}^{-1}$)
et un facteur de Landé $g_{s_0} = 3,11$ (expérience : 3,2) ;
- 2°) 8 modes de paire Co-Mn dégénérés :
 $E_{\text{paire}} = 164 \text{ cm}^{-1}$ (expérience : $166-170 \text{ cm}^{-1}$),
 $g_{\text{paire}} = 1,2 = g_{s_0} - g_{\text{Mn}^{2+}}$.

La différence $g_{\text{paire}} - g_{s_0}$ s'écarte de la valeur de $g_{\text{Mn}^{2+}} = 2,002$ parce la présence d'une déviation de spin sur les Mn^{2+} voisins modifie le champ d'échange agissant sur le Co^{2+} . Le calcul de g dans le

modèle d'Ising donne d'ailleurs les résultats suivants :

$$g_{S_0} = k_Z \left[\frac{\partial E_1}{\partial \alpha} (\alpha_0) - \frac{\partial E_0}{\partial \alpha} (\alpha_0) \right] ,$$

$$g_{M.P.} = k_Z \left[\frac{\partial E_1}{\partial \alpha} (\alpha_1) - \frac{\partial E_0}{\partial \alpha} (\alpha_0) \right] - g_{Mn^{2+}} ,$$

$$g_{S_0} - g_{M.P.} = g_{Mn^{2+}} - k_Z \left[\frac{\partial E_1}{\partial \alpha} (\alpha_1) - \frac{\partial E_1}{\partial \alpha} (\alpha_0) \right] ,$$

α_0 : champ d'échange sur le Co^{2+} dans l'état de Néel,

α_1 : champ d'échange sur le Co^{2+} en présence d'une déviation de spin sur un Mn^{2+} .

La correction est de l'ordre de 0,08.

Ce modèle est sujet aux mêmes critiques ici et dans le cas du Ni^{2+} : il ne prévoit pas la structure fine et la levée de dégénérescence des modes de paire, et il donne les énergies avec une précision modeste ($\sim 4\%$).

Comme pour l'impureté Ni^{2+} , l'omission du caractère transverse de l'échange ne permet que d'obtenir des résultats approchés.

Calcul de perturbation au 2^e ordre des modes de magnon.

Un traitement de l'échange transverse en perturbation ne se justifie que par une convergence convenable : ce point discuté pour $MnF_2:Ni$ reste difficile à trancher. On peut dans le cas du Ni^{2+} balancer les avantages et les inconvénients de l'approche de perturbation et des méthodes de fonctions de Green. La méthode de perturbation a un attrait supplémentaire dans le cas du Co^{2+} : c'est la seule que l'on puisse utiliser en pratique parce que les autres méthodes se heurtent à des difficultés de calcul trop importantes.

Nous ne nous attendons pas à obtenir des résultats acceptables pour tous les modes. Comme nous l'avons vu pour l'impureté Ni^{2+} , la méthode de perturbation est d'autant meilleure que nous

études des modes mieux localisés, et en fait plus éloignés des modes du spectre continu.

Indications sur le calcul des éléments de perturbation

Les éléments de la perturbation sont les mêmes pour $\text{MnF}_2:\text{Co}$ et pour $\text{MnF}_2:\text{Ni}$. L'hamiltonien perturbateur comporte les termes d'échange transverse entre le Co^{2+} et ses voisins (premiers et seconds) et les termes d'échange transverse entre paires de Mn^{2+} (premiers et seconds) voisins :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{pert}} = & -J_2' \sum_{\delta_2} (S_{\text{Co}}^+ S_{\delta_2}^- + S_{\text{Co}}^- S_{\delta_2}^+) - J_2' \sum_{\delta_1} (S_{\text{Co}}^+ S_{\delta_1}^- + S_{\text{Co}}^- S_{\delta_1}^+) \\ & - J_2 \sum_{\langle ij \rangle} S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ - J_1 \sum_{\substack{\langle ii' \rangle \\ \langle jj' \rangle}} S_i^+ S_{i'}^- + S_i^- S_{i'}^+ \quad . \end{aligned}$$

2^e voisins Mn^{2+}

Il faut traiter en perturbation l'état fondamental, l'état excité s_0 et les états excités de modes de paire. Les modes de paire sont dégénérés (dégénérescence $z = 8$) et subissent une perturbation du 1^{er} ordre par les termes $-\sum_{\langle ii' \rangle} J_1 (S_i^+ S_{i'}^- + \text{c.c.})$.

Nous indiquons dans l'Appendice D les détails de la perturbation des différents états, en incluant la possibilité de deux échanges entre le Co^{2+} et les Mn^{2+} premiers et seconds voisins. Le calcul se transpose pas à pas du cas Ni^{2+} . Nous nous bornons ici au calcul d'un élément de matrice, à titre indicatif, par exemple le couplage par $S_{\text{Co}}^\pm S_{\text{Mn}}^\pm$ entre $(0,0,0,\dots)$ et un mode de paire $(1,1,0,0,\dots)$.

Notons que les opérateurs $S_{\text{Co}}^\pm$ relient un niveau de Co^{2+} , $|0\rangle$ par exemple, à deux autres niveaux, $|1\rangle$ et $|3\rangle$ ici :

$$\begin{aligned} S^+(a|3/2\rangle + b|-1/2\rangle) &= 2b|1/2\rangle , \\ S^-(a|3/2\rangle + b|-1/2\rangle) &= \sqrt{3} (a|1/2\rangle + b|-3/2\rangle) \end{aligned}$$

d'où

$$\langle 1 | S^+ | 0 \rangle = (c \langle -3/2 | + d \langle 1/2 |) 2b | 1/2 \rangle ,$$

$$\langle 1 | S^+ | 0 \rangle = 2bd ;$$

de même :

$$\langle 3 | S^+ | 0 \rangle = -2bc .$$

Pour S^- , on a :

$$\langle 1 | S^- | 0 \rangle = \sqrt{3} (ad+bc) ,$$

$$\langle 3 | S^- | 0 \rangle = \sqrt{3} (bd-ac) .$$

Considérons maintenant la perturbation $S_{Co}^- S_{Mn_j}^+$, agissant sur les sites 0 et j définis par un état initial $|0_0\rangle |0_j\rangle$:

$$S_o^- S_j^+ |0_0\rangle |0_j\rangle = \sqrt{15} \{b | -3/2 \rangle + a | 1/2 \rangle\}_o |S_j^z = -3/2\rangle .$$

On voit que $(0,0,...)$ est couplé à des états $(1,1,0,0,...)$ et $(3,1,0,0,...)$:

$$\langle 1_o, 1_j | S_o^- S_j^+ | 0_o, 0_j \rangle = \sqrt{15} (bc'+ad') ,$$

$$\langle 3_o, 1_j | S_o^- S_j^+ | 0_o, 0_j \rangle = \sqrt{15} (bd'-ac') .$$

On notera les coefficients $a' \neq a$, $b' \neq b$, $c' \neq c$, $d' \neq d$ qui résultent de la modification du champ d'échange agissant sur l'ion Co^{2+} .

Le calcul des énergies ne présente pas de difficulté particulière.

Résultats du calcul au 2^e ordre.

Paramètres du calcul

Nous avons inclus deux échanges : J_2' entre le Co^{2+} et ses 8 deuxièmes voisins, et J_1' entre le Co^{2+} et ses 2 premiers voisins. Leurs valeurs doivent permettre le calcul du champ moléculaire sur le Co^{2+} dû aux Mn^{2+} environnants.

$$\underline{\alpha = -40J_2' + 10J_1' = 87,7 \text{ cm}^{-1} .}$$

Si nous négligeons l'échange entre 1ers voisins, nous obtenons :

$$\underline{J'_2 = -2,19 \text{ cm}^{-1} , \quad J'_1 = 0 \text{ cm}^{-1} .}$$

Les calculs se traduisent par le tableau suivant :

Tableau XI

Mode	Energie calculée	g_{calc}	Mesure expérimentale		g_{exp}
s_0	123,7 cm^{-1}	2,97	123,7 $\pm$ 0,2 cm^{-1} IR		3,2 $\pm$ 0,1
			123,4 $\pm$ 0,5 cm^{-1} Raman		IR et Raman
s_1	38,6 cm^{-1}	1,86			
$p_{\pm}$	46,7 cm^{-1}	1,97			
p_z	48,9 cm^{-1}	1,97			
d_{xy}	49,0 cm^{-1}	1,97			
$d_{\pm}$	51,3 cm^{-1}	1,97			
f	52,0 cm^{-1}	1,97			
$s_0 s_1$	162,1 cm^{-1}	0,88			
$s_0 p_{\pm}$	165,2 cm^{-1}	1,03			
$s_0 p_z$	167,4 cm^{-1}	1,03			
$s_0 d_{xy}$	167,6 cm^{-1}	1,03	167,5 $\pm$ 0,5 cm^{-1} Raman		1,2 $\pm$ 0,2
$s_0 d_{\pm}$	169,8 cm^{-1}	1,03	169,5 $\pm$ 0,5 cm^{-1} Raman		1,35 $\pm$ 0,15
$s_0 f$	170,6 cm^{-1}	1,03	170,3 $\pm$ 0,2 cm^{-1} IR		1,6 $\pm$ 0,1

On remarque que les seuls effets de la perturbation sont :

- 1) de lever la dégénérescence des modes de couche et de paire,
- 2) de diminuer légèrement les facteurs de Landé.

Par contre, la fréquence du mode s_0 est pratiquement inchangée (ce résultat semble fortuit) et la différence des facteurs de Landé entre mode s_0 et modes de paire reste pratiquement constante (sauf pour le mode s_1).

Les énergies calculées correspondent très précisément aux mesures.

Par comparaison avec les résultats expérimentaux, notons que 1) les énergies calculées correspondent très précisément aux valeurs mesurées, 2) le facteur de Landé expérimental du mode s_0 est un peu supérieur à la valeur calculée (7%), 3) la différence $g_{\text{paire}} - g_{s_0} \sim 1,95$ correspond aux mesures de diffusion Raman pour lesquelles $(g_{\text{paire}} - g_{s_0})_{\text{exp}} \sim 1,9$ mais diffère du résultat infrarouge $(g_{\text{paire}} - g_{s_0})_{\text{exp}} \sim 1,6$.

Les identifications de modes proposées dans le tableau XI résultent 1) du calcul des énergies, 2) des règles de sélection, 3) de l'analogie avec le cas du Ni^{2+} . Nous allons reprendre ces deux derniers points.

Identification des modes observés.

Nous disposons de deux outils importants pour identifier les modes d'impureté : les règles de sélection et le calcul des niveaux d'énergie. Les modes de l'impureté Co^{2+} et de l'impureté Ni^{2+} présentent des analogies : même classification en s_0 , modes de couche, modes de paire ; même méthode de calcul des énergies, et mêmes règles de sélection. Nous pouvons donc nous laisser guider par les identifications obtenues pour le Ni^{2+} .

Règles de sélection.

Nous avons calculé (chapitre IV) les règles de sélection pour un spin 1 (Ni^{2+}) et pour un spin 3/2 dans une symétrie de site unitaire C_{2h} . Nous constatons que les états propres de l'impureté Co^{2+} sont de la forme : $\alpha |\pm 3/2\rangle + \beta |\mp 1/2\rangle$, et que la représentation correspondante dans C_{2h} est la même que celle de $|\pm 3/2\rangle$. Les règles de sélection sont donc les mêmes. Nous avons déjà vu que nous obtenons alors le même résultat qu'avec le Ni^{2+} . Ainsi le mode s_0 est observable en IR en polarisation $H \perp c$ (transition magnétique dipolaire) et en Raman (spectres zx , zy). Les modes de paires $s_0 p_z$ et $s_0 f$ sont actifs en infrarouge ($E \parallel c$), les modes

$s_o d_{\pm}$ et $s_o d_{xy}$ en Raman (respectivement en zx, zy et xx, xy). Ces prédictions correspondent aux observations expérimentales.

La discussion des mécanismes T.M.S. et Halley pour l'absorption infrarouge se transpose du Ni^{2+} au Co^{2+} . Suivant la nature de l'asymétrie $Co^{2+}-Mn^{2+}$ (asymétrie de structure électronique ou asymétrie de géométrie cristalline), on devrait favoriser $s_o f$ ou $s_o p_z$.

Calcul des énergies.

Les premiers résultats du calcul de perturbation ($J'_2 = -2,2 \text{ cm}^{-1}$, $J'_1 = 0$) classent les niveaux de la façon suivante :

$$E_{s_1} < E_{p_{\pm}} < E_{p_z} < E_{d_{xy}} < E_{d_{\pm}} < E_f .$$

Les différences observées entre les raies de diffusion Raman correspondent à la levée de la dégénérescence des modes d ($E_{s_o d_{\pm}} - E_{s_o d_{xy}}$). On constate aussi une différence d'énergie entre la raie d'absorption infrarouge et les raies Raman. Elle correspond à $E_{s_o f} - E_{s_o d}$. L'ordre des énergies donné par l'expérience est le même que celui prévu par le calcul, qui donne de plus les positions des raies avec précision.

Facteurs de Landé

Le facteur de Landé calculé pour le mode s_o (~ 3) est en bon accord avec la valeur mesurée ($\sim 3,2$) tant en IR qu'en Raman. Ce résultat est d'autant plus intéressant que le facteur de Landé du doublet fondamental du Co^{2+} est $g_z = 4,24$ et que la différence représente une modification très importante due uniquement à l'échange

Les facteurs de Landé mesurés en diffusion Raman correspondent à des

$$g_{s_o} - g_{s_o d_{xy}} \sim 1,85 \pm 0,25 ,$$

$$g_{s_o} - g_{s_o d_{xz}} \sim 2,0 \pm 0,3 .$$

A la précision des mesures nous n'observons pas de différence avec les valeurs calculées.

Par contre, on note un écart entre les calculs et la mesure de $g_{\text{paire IR}}$ expérimentalement : $g_{\text{IR}} \sim 1,6$ soit $g_{s_0} - g_{\text{paire}} \sim 1,6$. Ce résultat semble indiquer une renormalisation importante du facteur de Landé. Elle pourrait a priori résulter de l'action des effets d'échange d'ordre supérieur, ou du couplage entre les spins. Nous discuterons ces points par la suite : il ne semble pas qu'il faille y chercher l'origine de l'écart. Enfin, une analyse des causes d'erreur (orientation défectueuse par exemple) ne permet pas non plus d'expliquer cette différence. Ce n'est pas le seul point anormal : nous avons signalé la largeur importante du mode s_0 en IR, ainsi que l'élargissement apparemment beaucoup plus rapide en IR qu'en Raman de toutes les raies d'impureté.

Conclusion provisoire.

La cohérence des résultats obtenus avec le Ni^{2+} et le Co^{2+} indique qu'il faut identifier les modes de la même manière : dans les deux cas l'ordre des énergies et les règles de sélection sont les mêmes. De plus, les expériences fournissent des données qui correspondent aux calculs avec précision. Nous concluons donc pour l'instant que :

- 1) le mode à $123,7 \text{ cm}^{-1}$ est le mode s_0 ,
- 2) les deux raies Raman correspondent aux modes $s_0 d_{xy}$ et $s_0 d_{\pm}$,
- 3) la raie IR correspond au mode $s_0 f$.

Une discussion plus détaillée s'impose. Les modes de magnon du Co^{2+} pourront faire l'objet des mêmes remarques que les modes du Ni^{2+} , par exemple en ce qui concerne la comparaison des mécanismes d'absorption infrarouge. Par ailleurs, la structure électronique plus compliquée du Co^{2+} introduit des complications nouvelles : possibilités d'échange antisymétrique ou de couplage spin-phonon.

Chapitre XIV

CRITIQUE DES RESULTATS POUR LES MODES D'IMPURETE DE L'ION Co^{2+} Résumé de l'étude

Jusqu'ici nous n'avons pas examiné le rôle de divers paramètres dans le calcul des modes de l'ion Co^{2+} . Nous nous sommes limités à un échange isotrope entre 2^es voisins Co^{2+} et Mn^{2+} . Comme dans le cas du Ni^{2+} nous devons aussi examiner l'action d'un échange isotrope plus compliqué, soit sous l'effet d'un couplage entre premiers voisins Co^{2+} et Mn^{2+} (J'_I), soit par la possibilité de deux échanges entre 2^es voisins Co^{2+} et Mn^{2+} (J'_I , J'_{II}), que permet la symétrie du cristal.

De plus, nous avons vu, en ce qui concerne les facteurs de Landé, que l'accord entre résultats expérimentaux et prévisions du modèle de perturbation n'est pas entièrement satisfaisant. Ceci conduit à rechercher une description plus élaborée. Cette nécessité est par ailleurs justifiée par les complications propres à l'ion Co^{2+} , dues au couplage spin-orbite dans l'état fondamental, qui conduisent en particulier à un échange antisymétrique non négligeable, ainsi qu'à une interaction spin-phonon.

Sous l'angle expérimental, signalons enfin l'absence, pour le Co^{2+} comme pour le Ni^{2+} , des modes de couche et notons l'observation du mode s_0 par diffusion des neutrons [131].

1. Complications de l'échange isotrope - Rôle de l'échange entre premiers voisins Co^{2+} - Mn^{2+} .

Nous avons introduit un échange $-2J_1'(\vec{S}_{\text{Co}} \cdot \vec{S}_{\text{Mn}_1})$ entre premiers voisins. Nous donnons les résultats dans les tableaux XII et XIII (colonnes b et c). Si l'on introduit un couplage entre 1ers voisins J_1' de façon à ne pas modifier le champ moléculaire ($\alpha = -40J_2' + 10J_1' = C^{\text{te}} = 87,7 \text{ cm}^{-1}$), on ne change pas beaucoup les énergies des modes qui restent sensiblement en accord avec les données. (Il suffit de modifier α de 0,3% pour retrouver la même concordance en conservant $J_2'/J_1' = C^{\text{te}}$).

J_1' a par contre un effet assez sensible sur les facteurs de Landé des modes : les g augmentent quand le couplage est ferromagnétique ($J_1' > 0$), et diminuent dans le cas contraire. Ainsi g_{S_0} varie de 2,97 à 3,05 quand J_1' varie de 0 à $2,5 \text{ cm}^{-1}$, en conservant $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$. Les déplacements des $g_{\text{M.paire}}$ suivent ceux de g_{S_0} et on note une différence $g_{\text{M.paire}} - g_{S_0} \sim 1,95$ sauf pour le mode S_0S_1 dont le g est modifié de 6-10%.

L'expérience donne un $g_{S_0} \sim 3,2$, un peu plus élevé que la valeur calculée. Ceci semble indiquer qu'il faille tenir compte de J_1' et qu'il y a un couplage ferromagnétique entre 1ers voisins Co^{2+} - Mn^{2+} . Cependant, même en prenant la valeur minimum (3,1) compatible avec les erreurs expérimentales, nous devons adopter un $J_1' \sim 4 \text{ cm}^{-1}$, ce qui semble excessif.

Echange entre 2è voisins Co^{2+} et Mn^{2+} .

Nous ne redonnons pas pour le Co^{2+} la discussion faite à propos du Ni^{2+} (chpitre VIII) que l'on peut transposer ici avec les mêmes conclusions. Il est permis par symétrie d'envisager deux échanges J_{I}' et J_{II}' entre le Co^{2+} et ses 2è voisins Mn^{2+} , mais même pour une différence $J_{\text{I}}' - J_{\text{II}}'$ importante, l'effet sur les magnons d'impureté reste faible et inobservable en pratique.

Tableau XII - Modes d'impureté de l'ion Co^{2+} - Energies

Modes	Résultats expérimentaux (cm^{-1})	Valeurs calculées (cm^{-1})						
		a	b	c	d	e	f	g
s_o	$123,7 \pm 0,2$ (IR) $123,4 \pm 0,5$ (R)	123,7	123,4	123,1	124,3	129,6	124,2	123,8
Modes de couche								
s_1		38,6	38,9	39,0	38,6	38,9	38,7	39,1
$p_{\pm}$		46,7	46,1	45,0	46,8	47,0	46,5	45,0
p_z		48,9	48,3	47,3	49,0	49,2	48,7	47,3
d_{xy}		49,0	48,4	47,4	49,1	49,3	48,8	47,4
d_+	}	$51,3$	$50,6$	$49,6$	$51,3$	$51,5$	$51,0$	$49,6$
d_-					$50,7$	$46,0$	$51,1$	$49,7$
f		52,0	51,4	50,4	52,1	52,3	51,8	50,4
Modes de paire								
$s_o s_1$		162,1	161,5	160,7	162,8	168,1	162,5	161,4
$s_o p_{\pm}$		165,2	164,8	164,3	165,8	171,1	165,7	165,0
$s_o p_z$		167,4	167,0	166,5	168,0	173,3	167,9	167,2
$s_o d_{xy}$	$167,5 \pm 0,5$ (R)	167,6	167,2	166,8	168,3	173,6	168,1	167,4
$s_o d_+$	$169,5 \pm 0,5$ (R)	169,8	169,5	169,0	170,5	175,8	170,3	169,7
$s_o d_-$					170,4	175,3	170,2	169,5
$s_o f$	$170,3 \pm 0,2$ (IR)	170,6	170,3	169,8	171,3	176,6	171,2	170,5

(a) $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_2' = -2,19 \text{ cm}^{-1}$, $J_1' = D = 0$
 (b) $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_2' = -1,94 \text{ cm}^{-1}$, $J_1' = 1,0 \text{ cm}^{-1}$ } effet de J_1'
 (c) $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_2' = -1,57 \text{ cm}^{-1}$, $J_1' = 2,5 \text{ cm}^{-1}$ } ($D = 0$)
 (d) $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_2' = -2,19 \text{ cm}^{-1}$, $D = 1,4 \text{ cm}^{-1}$ } effet de D
 (e) $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_2' = -2,19 \text{ cm}^{-1}$, $D = 4,2 \text{ cm}^{-1}$ } ($J_1' = 0$)
 (f) $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_2' = -2,1 \text{ cm}^{-1}$, $J_1' = 0,4 \text{ cm}^{-1}$, $D = 1,4 \text{ cm}^{-1}$ }
 (g) $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_2' = -1,57 \text{ cm}^{-1}$, $J_1' = 2,5 \text{ cm}^{-1}$, $D = 1,4 \text{ cm}^{-1}$ } effet de $D+J_1'$

Tableau XIII - Modes d'impureté de l'ion Co^{2+} - Facteurs de Landé.

Modes	Résultats expérimentaux	Valeurs calculées						
		a	b	c	d	e	f	g
s_0	$3,2 \pm 0,1$ (IR et R)	2,97	3,0	3,05	3,0	3,26	3,02	3,08
Modes de couche								
s_1		1,86	1,89	1,93	1,86	1,84	1,88	1,93
$p_{\pm}$		1,97	1,98	1,98	1,97	1,95	1,97	1,98
p_z		1,97	"	"	"	"	"	"
d_{xy}		1,97	"	"	"	"	"	"
d_+		1,97	"	"	"	"	"	"
d_-		1,97	"	"	2,0	2,22	1,96	1,97
f		1,97	"	"	1,97	1,95	1,97	1,98
Modes de paire ($g_{s_0} - g_{MP}$ indiqué entre parenthèses)								
$s_0 s_1$		0,88 (2,09)	0,95 (2,05)	1,03 (2,02)	0,91 (2,09)	1,17 (2,09)	0,94 (2,08)	1,06 (2,02)
$s_0 p_{\pm}$		1,03 (1,94)	1,06 (1,94)	1,10 (1,95)	1,06 (1,94)	1,32 (1,94)	1,08 (1,94)	1,13 (1,95)
$s_0 p_z$		1,03 (1,94)	"	"	"	"	"	"
$s_0 d_{xy}$	$1,2 \pm 0,2$ (R)	1,03 (1,94)	"	"	"	"	"	"
$s_0 d_+$	$1,35 \pm 0,15$ (R)	1,03 (1,94)	"	"	"	"	"	"
$s_0 d_-$					"	"	1,09	1,14
$s_0 f$	$1,6 \pm 0,1$ (R)	1,03 (1,94)	"	"	"	"	1,08	1,13

a-g : Les paramètres (α, J'_2, J'_1, D) sont indiqués au bas du tableau XII.

2. Effets d'échange d'ordre plus élevé - Couplage de Moriya - Dzialoshinskii.

Nous avons traité jusqu'ici l'échange comme dû à une seule des orbitales (par exemple l'orbitale p_y), mais si nous tenons compte en perturbation du 2^e ordre du couplage spin-orbite et des interactions d'échange simultanément, nous obtenons des termes d'échange antisymétrique de la forme $\vec{D}(\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$.

Nous avons discuté (chapitre VIII) l'origine de ce terme pour lequel un calcul de perturbation donne l'ordre de grandeur :

$$D \sim \frac{\lambda}{E} J\left(\frac{z}{x}\right) .$$

En supposant $J\left(\frac{z}{x}\right) \sim J\left(\frac{x}{x}\right)$ (définition, page 149) et pour $\lambda \sim 230 \text{ cm}^{-1}$, $E \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, on évalue

$$D/J \sim 0,2-0,3 .$$

Les contributions des ordres plus élevés se traduisent par des termes anisotropes symétriques du type :

$$K_x S_x^{\text{Co}} S_x^{\text{Mn}} + K_y S_y^{\text{Co}} S_y^{\text{Mn}} + K_z S_z^{\text{Co}} S_z^{\text{Mn}} ,$$

se transformant comme un tenseur symétrique de rang 2. On évalue de la même manière

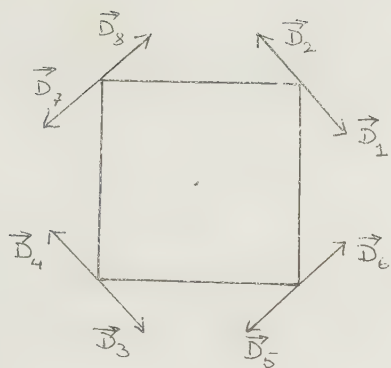
$$K \sim (\lambda/E)^2 J \quad \text{soit} \quad K \sim 0,15 .$$

Nous avons étudié en détail l'effet du terme antisymétrique $\vec{D}(\vec{S}_{\text{Co}} \times \vec{S}_{\text{Mn}})$. $\vec{D}$ se transforme comme un vecteur axial. De plus, toute paire Co-Mn de 2^e voisins a un plan de symétrie contenant $\langle 001 \rangle$. $\vec{D}$ est perpendiculaire à ce plan, $\vec{D} // \langle \pm 1 \pm 1 0 \rangle$. Considérons l'un des $z = 8$ sites Mn^{2+} deuxièmes voisins : soit j ce site. Il vient :

$$\mathcal{H}_{\text{antisym}} = \sum_{j=1}^8 \vec{D}_j (\vec{S}_0 \times \vec{S}_j) .$$

on trouve :

$$\begin{array}{c|c} \vec{D}_1, \vec{D}_3 & \begin{array}{c} d \\ -d \\ 0 \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c|c} \vec{D}_2, \vec{D}_4 & \begin{array}{c} -d \\ d \\ 0 \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c|c} \vec{D}_5, \vec{D}_7 & \begin{array}{c} -d \\ -d \\ 0 \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c|c} \vec{D}_6, \vec{D}_8 & \begin{array}{c} d \\ d \\ 0 \end{array} \end{array}$$



N.B. - La symétrie C_{2h} peut introduire une différence entre voisins de types I et II.

$$D_1=D_2=D_3=D_4 \neq D_5=D_6=D_7=D_8.$$

Nous n'en tenons pas compte ici.

Nous pouvons écrire l'hamiltonien sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{antisym}} = d \{ & (S_y^0 + S_x^0)(S_z^1 - S_z^2 + S_z^3 - S_z^4) - (S_y^0 - S_x^0)(S_z^5 - S_z^6 + S_z^7 - S_z^8) \\ & - S_z^0 [S_y^1 - S_y^2 + S_y^3 - S_y^4 + S_x^1 - S_x^2 + S_x^3 - S_x^4] \\ & + S_z^0 [S_y^5 - S_y^6 + S_y^7 - S_y^8 - S_x^5 + S_x^6 - S_x^7 + S_x^8] \} . \end{aligned}$$

C'est une somme de termes du type : $S_z^0 S_z^j$ et $S_z^0 S_{\pm}^j$ qui établissent des couplages entre l'état fondamental d'Ising $|0,0,0\rangle$ et les modes de couche $|0,1_{\pm},0,\dots\rangle$ de symétrie d , ainsi qu'entre l'état $|s_0\rangle$: $|1,0,\dots\rangle$ et les modes de paire $|1,1_{\pm},0,\dots\rangle$ de symétrie $s_0 d$. Il en résulte la levée de la dégénérescence des modes d_+ et d_- (ou $s_0 d_+$ et $s_0 d_-$).

Les résultats des calculs sont indiqués dans les tableaux XII et XIII (colonnes d à g). On note l'augmentation des facteurs de Landé avec D . Que l'on s'arrange pour maintenir à la valeur expérimentale de $123,7 \text{ cm}^{-1}$ la fréquence du mode s_0 , ou que l'on maintienne un champ d'échange constant ($\alpha = -40J_2' + 10J_1' = 87,7 \text{ cm}^{-1}$), il faut donner à D des valeurs très importantes pour obtenir une modification d'ensemble appréciable des facteurs de Landé. Il en résulte aussi des déplacements en énergie des divers modes. En aucun cas on n'obtient de différence notable entre les g des divers modes de paire p , d et f .

Le couplage antisymétrique peut avoir des effets comparables à l'échange isotrope entre 1ers voisins, mais à la précision des expériences on ne peut pas évaluer la part respective de chacun, dans l'accroissement du facteur de Landé du mode s_0 de 2,98 (valeur calculée pour $J_1' = 0$ et $D = 0$) à 3,2 (résultat des mesures). Aucun de

ces mécanismes n'explique par contre, la différence observée entre $g_{\text{IR}} \sim 1,6$ et $g_{\text{Raman}} \sim 1,3$.

3. Couplage spin-phonon.

Allen observe dans CoF_2 un couplage entre le moment quadrupolaire de l'ion Co^{2+} et les phonons du réseau. Un tel mécanisme dépend de la structure électronique du Co^{2+} mais non pas de ses interactions d'échange avec les ions voisins : nous pouvons peut-être l'observer dans $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$. Il se traduit par un hamiltonien du type :

$$\mathcal{H}_{\text{spin-phonon}} = A Q_{\text{Co}} X_{\text{res}} ,$$

X_{res} : déplacements du réseau qui s'expriment par des combinaisons linéaires de phonon

$$X_{\vec{k},p} = j (\alpha_{\vec{k},p} - \alpha_{\vec{k},p}^+) \left(\frac{\hbar}{2m\omega_{\vec{k},p}} \right)^{1/2} ,$$

pour le déplacement du phonon $(\vec{k},p)$, (p : branche de phonon);

Q_{Co} : moment quadrupolaire du Co^{2+} ,

$$Q_{zx} = (S_z^0 S_x^0 + S_x^0 S_z^0) , \quad Q_{zy} = (S_z^0 S_y^0 + S_y^0 S_z^0) ;$$

A : paramètre de couplage.

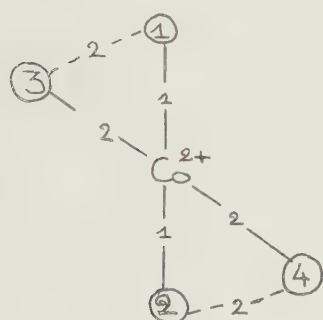
Ce mécanisme couple des états d'Ising du type $(p,q,r,s,...)$ avec des états tels que $(p\pm 1,q,r,s,...|\text{phonon})$ correspondant à l'excitation d'un phonon et à la modification de l'excitation (pseudodéviations de spin) sur le Co^{2+} .

Le couplage le plus important, observé dans CoF_2 , correspond à l'intervention du phonon E_g qui agit sur deux composantes Q_{zx} et Q_{zy} du moment quadrupolaire du Co^{2+} .

Un calcul de perturbation de cet effet se traduit par une modification des niveaux d'énergie sans changement d'importance des facteurs de Landé. En particulier, on vérifie sans calcul que tous les modes de spin sont modifiés de la même manière simultanément : on ne peut pas obtenir $g_{\text{IR}} \neq g_{\text{Raman}}$.

4. Essai de diagonalisation directe de l'hamiltonien.

Pour estimer les erreurs commises par la méthode de perturbation, nous avons essayé de diagonaliser le plus correctement possible un modèle très simplifié : nous envisageons une impureté Co^{2+} (soit 4 niveaux d'énergie) et 4 voisins Mn^{2+} . Ce groupe de 5 spins est plongé dans le champ moléculaire du reste du cristal. Parmi les 4 voisins Mn^{2+} on peut choisir des 2^è ou des 1^{ers} voisins de façon à tester les rôles respectifs de J'_2 , J'_1 et J_2 . Ainsi nous



pouvons prendre le schéma ci-contre :

(1) et (2) sont 2 Mn^{2+} premiers voisins du Co^{2+} ,

(3) et (4) sont 2 Mn^{2+} seconds voisins du Co^{2+} ,

(1) et (3), (2) et (4) sont seconds voisins entre eux.

Chacun des ions considérés est aussi plongé dans un champ moléculaire correspondant à ceux de ses voisins dont ^{on} ne traite pas l'échange transverse. L'hamiltonien peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = -2J'_2(\vec{S}_0 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_4) - 2J'_1(\vec{S}_0 \cdot \vec{S}_1 + \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_2) - 2J_2(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_4) \\ + g \beta (H_{\text{Co}}^Z S_{\text{Co}}^Z + H_1^Z S_1^Z + H_2^Z S_2^Z + H_3^Z S_3^Z + H_4^Z S_4^Z) ,$$

(H_i^Z : champ moléculaire au site i des voisins négligés).

(Pour le Co^{2+} on tient compte de six 2^è voisins, pour (3) et (4) de six 2^è voisins et de deux 1^{ers} voisins, pour (1) et (2) de sept 2^è voisins et de un 1^{er} voisin).

Dans ce modèle il n'y a que deux modes de paire du type qui nous intéresse, l'un symétrique ($\tilde{3}+\tilde{4}$), l'autre antisymétrique ($\tilde{3}-\tilde{4}$), qui correspondent aux modes vus en Rmn et en IR. Si l'un conserve α constant, il n'apparaît d'effet significatif que lorsque J'_1 devient voisin de J'_2 . On peut observer des valeurs très différentes de g_+ et g_- (pour $J'_1 = J'_2$ et $\alpha = 87,7 \text{ cm}^{-1}$, on trouve $g_+ - g_- = 0,5$). Il est

difficile d'extrapoler ce modèle à un cas plus compliqué. Son mérite est de montrer qu'on peut envisager une renormalisation des facteurs de Landé variable d'un mode à l'autre pour les modes de paire (mais elle ne va pas dans le sens indiqué par l'expérience), sans pour autant modifier considérablement l'énergie. Il reste que de tels effets n'apparaissent que lorsque le champ d'échange des 1ers voisins est comparable à celui des 2è voisins, ce qui est sans doute très éloigné du cas physique étudié.

5. Remarques sur les résultats expérimentaux.

a) Absence des modes de couche - Comparaison entre les impuretés Ni^{2+} et Co^{2+} .

Comme pour le Ni^{2+} , nous n'avons pas observé de modes de couche en absorption IR. Les résultats Raman sont eux aussi négatifs. Le problème se pose différemment dans les deux cas :

- En infrarouge, l'absorption dipolaire magnétique est permise et on ne comprend pas pourquoi on ne l'observe pas. Un processus dipolaire électrique est à exclure parce qu'il ne correspond pas à un mécanisme simple.

- En Raman, nous pouvons expliquer les intensités relatives des modes à un magnon pour le Co^{2+} , le Ni^{2+} et le Mn^{2+} (cf. chapitre VIII) en étudiant le mécanisme responsable de la diffusion. Pour les modes de paire, il n'y a par contre rien à signaler.

b) Observation du mode s_0 par diffusion de neutrons.

Holden et al. [131] ont observé un mode localisé à 119 cm^{-1} . Son énergie correspond à peu près à celle du mode s_0 , mais elle est plus faible que celle mesurée optiquement. Il se peut que la diffusion des neutrons ne permette pas de distinguer entre le mode de magnon à $123,7 \text{ cm}^{-1}$ et le mode de phonon à 114 cm^{-1} , ce qui expliquerait la valeur intermédiaire observée.

6. Résumé de l'étude de $\text{MnF}_2:\text{Co}^{2+}$.

a) Justification.

L'impureté Co^{2+} , plus complexe que le Ni^{2+} à cause du caractère orbital dans l'état fondamental (couplage spin-orbite), présente a priori de l'intérêt pour tester la notion de magnon d'impureté, tout en permettant une mesure plus complète des effets Zeeman.

b) Observation.

L'absorption infrarouge révèle deux raies d'impureté vers 123 et 170 cm^{-1} , dont la nature magnétique est confirmée par leur évolution en fonction de H et T .

Des expériences de diffusion Raman (Moch et al. [121,122]) corroborent ces résultats en permettant de voir la même raie vers 123 cm^{-1} , et des raies analogues vers 170 cm^{-1} .

c) L'interprétation requiert une description correcte du caractère orbital du Co^{2+} dans ses niveaux les plus bas. On peut décrire les deux 1ers doublets de Kramers du Co^{2+} par un hamiltonien de spin $\mathcal{H}_S$ ($S = 3/2$) qui donne le mélange des niveaux sous l'effet de l'échange, et qui peut représenter le Co^{2+} dans MnF_2 , CoF_2 ou MgF_2 . Des mesures d'absorption IR dans $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$ ont permis le calcul des paramètres de $\mathcal{H}_S$.

- Dans une première approche, on traite d'échange en introduisant un couplage de Heisenberg isotrope entre le Co^{2+} et ses 2^es voisins Mn^{2+} . Comme pour le Ni^{2+} , on se ramène à un couplage d'Ising, dans l'approximation zéro. La raie à $123,7\text{ cm}^{-1}$ correspond alors à la transition entre l'état fondamental et le 1^{er} état excité de l'ion Co^{2+} . C'est l'analogue du mode s_0 observé en fluorescence sur le Ni^{2+} . Connaissant son énergie, on peut en calculer le facteur de Landé : $g_{s_0}^{\text{calc}} = 3,1$ ($g_{s_0}^{\text{exp}} = 3,2$ pour $H//c$).

- On traite alors l'échange transverse au 2^e ordre en perturbation. Ceci permet d'obtenir l'ensemble des niveaux d'impureté (modes s_0 , modes de paire) en champ nul. Les valeurs calculées sont en

bon accord avec les résultats des mesures. Les facteurs de Landé calculés sont un peu plus faibles que ceux du modèle d'Ising et que les données expérimentales ($g_{s_0}^{\text{calc}} \sim 3,0$, $g_{\text{mode de paire}}^{\text{calc}} \sim 1,05$). Ceci semble indiquer des effets d'échange plus complexes comme un couplage isotrope entre 1ers voisins $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ ou un couplage anti-symétrique $\vec{D} \cdot \vec{S}_{\text{Co}} \times \vec{S}_{\text{Mn}}$ entre 2è voisins. On ne peut pas expliquer, cependant, la valeur de g mesurée pour le mode actif en infrarouge ($g_{s_0}^{\text{exp}} \sim 1,6$). On ne peut pas non plus expliquer ce résultat par des effets d'ordres plus élevés ou par un couplage spin-phonon.

d) Les modes de couche ne sont pas plus observés avec le Co^{2+} qu'avec le Ni^{2+} . On ne peut pas expliquer clairement ce résultat en absorption IR (processus dipolaire magnétique permis). En diffusion Raman, on peut comparer à peu près les intensités des modes pour le Mn^{2+} , le Ni^{2+} et le Co^{2+} : le processus de diffusion ne paraît pas assez efficace.

e) On note enfin l'analogie étroite entre les modes observés pour le Ni^{2+} et le Co^{2+} . Le modèle de modes d'impureté se transpose du Ni^{2+} au Co^{2+} , les légers désaccords entre les observations et les prédictions pour les modes s_0 et s_0^d pouvant résulter uniquement des complications propres au Co^{2+} . Le point le plus important qui reste inexpliqué est la valeur du g pour le mode de paire infrarouge. Cependant le modèle permet de retrouver par le seul effet de l'échange, la modification de g du Co^{2+} dans le doublet fondamental, quand on passe de MgF_2 à MnF_2 (de $g_{\text{MnF}_2} = 4,24$ à $g_{\text{Co:MnF}_2}(s_0) = 3,2$).

Quatrième Partie

Conclusions générales

CONCLUSIONS GENERALES

1. Résultats de l'étude.

Les systèmes étudiés :

Ni^{2+} dans MnF_2 , KMnF_3 et RbMnF_3 ,

Co^{2+} dans MnF_2 ,

permettent l'observation d'excitations localisées sur l'impureté (Ni^{2+} ou Co^{2+}) et sur les Mn^{2+} proches voisins de l'impureté.

Les résultats relatifs au Ni^{2+} ont été résumés pages 126-127 (fin de la 2^e partie), ceux relatifs au Co^{2+} , pages 171-172.

Rappelons ici les principaux points :

a) Le Ni^{2+} est une impureté assimilable à un "bon" spin $S = 1$,
tandis que le Co^{2+} présente un caractère orbital important qui nécessite l'emploi d'un hamiltonien de spin $S = 3/2$ pour décrire les 4 niveaux les plus bas. (On justifie d'ailleurs la forme de cet hamiltonien par un calcul de perturbation de l'état orbital fondamental du Co^{2+}).

b) Les deux systèmes d'impureté présentent des excitations localisées de mêmes types :

- modes d'impureté localisés sur le Ni^{2+} ou le Co^{2+} (type s_0),
- modes de paire avec une excitation sur l'impureté et une déviation de spin localisée sur les voisins Mn^{2+} .

Ces deux types d'excitation sont observés par les méthodes spectroscopiques dans les deux systèmes. (Notons, pour être complet, l'observation de modes de couche par diffusion de neutrons dans $\text{KMnF}_3:\text{Ni}^{2+}$).

c) Les résultats s'interprètent dans les deux cas en utilisant des méthodes analogues qui traitent au 2^e ordre en perturbation l'échange transverse dans l'hamiltonien de Heisenberg.

Pour le Ni^{2+} , on utilise deux paramètres d'échange (entre l'impureté et ses 1ers et 2è voisins). Le calcul permet de retrouver avec une très grande précision les énergies des modes de paire et les facteurs de Landé des divers modes (s_0 , s_0^2 et modes de paire). Les deux paramètres d'échange se déduisent des énergies des modes s_0 et s_0^2 . On note l'importance de l'échange entre Ni et Mn premiers voisins ($J_1^{\text{Ni-Mn}} \sim J_2^{\text{Mn-Mn}}$), résultat confirmé par des mesures de R.M.N.

La méthode de calcul est complémentaire d'un traitement des magnons localisés par un formalisme d'ondes de spin et de fonctions de Green. Ce dernier est peut-être plus satisfaisant, malgré certaines approximations, pour la rigueur mathématique, mais moins détaillée dans son traitement de l'échange.

Pour le Co^{2+} , la même méthode permet le calcul des modes d'impureté. En ne conservant d'abord que les interactions d'Ising, on parvient à interpréter le mode s_0 (et notamment à calculer son facteur de Landé). En tenant compte de l'échange transverse, on obtient les positions des niveaux observés avec une grande précision, même en ne considérant qu'un seul échange entre le Co^{2+} et ses 2è voisins. Les légères différences observées pour les facteurs de Landé du mode s_0 et des modes s_0 actifs en Raman, peuvent être dues à des complications d'échange (échange entre 1ers voisins comme pour le Ni^{2+} ou échange antisymétrique propre au Co^{2+}). Le résultat trouvé pour le g du mode de paire IR ne peut pas s'expliquer ici même en tenant compte d'effets d'ordres plus élevés.

d) Pour compléter cette étude, il conviendrait de l'étendre en expliquant précisément l'évolution des modes (énergies-intensités-largeurs de raie) en fonction de la température. Un autre aspect très intéressant correspond aux modifications des modes de magnon avec la concentration. Les effets signalés sont importants mais il faudrait les mesurer à des concentrations plus élevées. Il n'en existe pas d'explication correcte pour l'instant.

e) Notons que l'impureté Fe^{2+} dans MnF_2 présente aussi des modes localisés (modes s_o - modes de paire) observés en infrarouge par Weber [132] et en Raman par Oseroff [97].

2. Extension à d'autres modes d'impureté.

Nous n'avons étudié que des modes localisés situés bien au-dessus de la bande de magnon. On peut aussi imaginer des modes de "gap", dans la bande interdite, et des modes résonnants, dans la bande de magnon. En fait, un mode résonnant a peut-être été observé dans $\text{KNiF}_3:\text{Mn}^{2+}$ par effet Raman [133]. Par ailleurs, Chase a observé [134] un mode de gap de $\text{MnF}_2:\text{Er}^{3+}$ par des mesures d'absorption vers 10 GHz et 24 GHz, mais il ne peut pas déterminer le champ d'échange avec précision. Il semble qu'un système à gap plus élevé, comme FeF_2 ($E_g \sim 53 \text{ cm}^{-1}$) soit mieux approprié à une étude par des méthodes d'absorption infrarouge, de diffusion Raman ou de diffusion de neutrons.

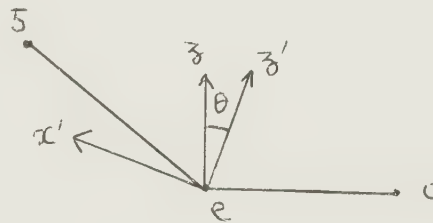
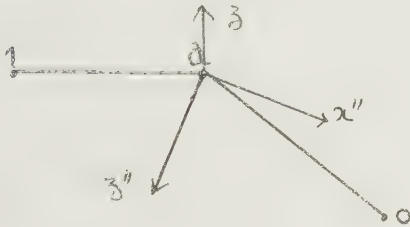
Appendice A

Calcul du moment dipolaire dans le mécanisme de Halley

Considérons les ions couplés par superéchange :



repérés par les systèmes d'axes $x''z''$ ($x'' // O1$, $z'' \perp O1$) et $x'z'$.



Pour (O-e-5) $\vec{u}_z = \vec{u}_{z'} \cos\theta + \vec{u}_{x'} \sin\theta$.

Pour (O-a-1) $\vec{u}_z = \vec{u}_{z''} \cos\theta - \vec{u}_{x''} \sin\theta$.

$$\pi_{(O-a-1)}^z \propto \left(\frac{\partial}{\partial z_1} + \frac{\partial}{\partial z_0} - \frac{M}{2m} \frac{\partial}{\partial z_a} \right) J_{0-1} \quad ,$$

$$\pi_{(O-e-5)}^z \propto \left(\frac{\partial}{\partial z_5} + \frac{\partial}{\partial z_0} - \frac{M}{2m} \frac{\partial}{\partial z_e} \right) J_{0-5} \quad ,$$

soit

$$\frac{\partial J_{05}}{\partial z_e''} = \cos\theta \frac{\partial J_{01}}{\partial z_a''} + \sin\theta \frac{\partial J_{01}}{\partial z_e''} \quad \text{et} \quad \frac{\partial J_{05}}{\partial z_e'} = -(\cos\theta \frac{\partial J_{05'}}{\partial z_e'} + \sin\theta \frac{\partial J_{05'}}{\partial z_e'}) \quad .$$

Si nous admettons maintenant que

$$\frac{\partial J_{01}}{\partial z_{\alpha}''} = \frac{\partial J_{05}}{\partial z_{\beta}'} \quad , \quad \alpha = 0, a, 1 \quad , \quad \beta = 0, e, 5 \quad ,$$

etc...

on obtient :

$$\pi_{0-a-1} = - \pi_{0-e-5} \quad .$$

Les relations $\partial J_{01} / \partial z'' = \partial J_{05} / \partial z'$, etc.. sont exactes pour le cristal pur ($M^{2+} = M'^{2+}$). Elles impliquent que le trajet de super-échange est symétrique par rapport au plan médiateur de O-1 ou de O-5 si les deux cations sont différents : cette approximation semble raisonnable dans le cas de paires Mn-Ni ou Mn-Co (les distances M'-F et M-F ne diffèrent que de 1 à 2%).

Bibliographie

1. I.M. Lifshitz, J. Phys. U.S.S.R. 7, 215 (1943).
2. G.F. Nardelli, Elementary Excitations and Their Interactions in Solids, A.A. Maradudin and G.F. Nardelli, Edit., I.D.A.M.I., Milan (1966).
3. T. Wolfram et J. Callaway, Phys. Rev. 130, 2207 (1963).
4. S. Takeno, Progr. Theor. Phys. 30, 731 (1963).
5. Yin-Yuan Li et Yan-Ching Zhu, Acta Phys. Sinica 19, 753 (1963).
6. L.F. Johnson, R.E. Dietz et H.J. Guggenheim, Phys. Rev. Letters 17, 13 (1966).
7. A. Misetich et R.E. Dietz, Phys. Rev. Letters 17, 392 (1966).
8. R.E. Dietz et A. Misetich, in Localized Excitations in Solids, p. 366, Maradudin Edit., Plenum Press (1968).
9. Voir par exemple : M. Bloch, Thèse Paris (1965) - Rapport CEA-R2821 (1966).
10. S. Sugano, Y. Tanabe et H. Kamimura, Multiplets of Transition Metal Ion in Crystals, Academic Press, New York (1970).
11. A. Abragam et B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford U. Press, Oxford (1970).
12. T. Moriya dans G.T. Rado et H. Suhl, Magnetisme I, p. 85, Academic Press, N.Y. (1963).
13. S.J. Allen et H.J. Guggenheim, Phys. Rev. Letters 21, 1807 (1971).
14. S.J. Allen et H.J. Guggenheim, Phys. Rev. 4B, 937 (1971).
15. S.J. Allen et H.J. Guggenheim, Phys. Rev. 4B, 950 (1971).
16. F. Keffer, Phys. Rev. 87, 608 (1952).
17. M. Ishii, J. Kanamori et T. Nakamura, Prog. Theor. Phys. 33, 795 (1963).
18. J.B. Parkinson, Solid St. Comm. 5, 419 (1967).
19. R.M. White et C.M. Hogan, Phys. Rev. 167, 480 (1968).
20. T. Tonegawa et J. Kanamori, Phys. Letters 21, 130 (1966).
21. T. Tonegawa, Progr. Theor. Phys. 40, 1195 (1968).
22. T. Tonegawa, Progr. Theor. Phys. 41, 1 (1969).
23. S.W. Lovesey, J. Phys. C. 1, 102 (1968).
24. S.W. Lovesey, J. Phys. C. 1, 118 (1968).
25. D. Hone, H. Callen et L.R. Walker, Phys. Rev. 144, 283 (1966).

26. H. Bizette et B. Tsai, C.R. Acad. Sci. Paris 209, 205 (1939).
H. Bizette, J. Phys. Rad. 12, 161 (1951).
27. K. Hirakawa, T. Hashimoto, J. Phys. Soc. Japan 15, 2063 (1960).
28. D.T. Teaney, M.J. Freiser et R.W.H. Stevenson, Phys. Rev. Letters 9, 212 (1962).
29. L. Néel, Ann. Phys. 18, 5 (1932). Pour avoir une revue d'ensemble on peut consulter A. Herpin, Théorie du Magnétisme, P.U.F., Paris (1932).
30. R. Stevenson, Can. J. Phys. 43, 1732 (1965).
31. D.D. Sell, Thèse, Stanford University (1967).
32. J.W. Stout et S.A. Reed, J. Am. Chem. Soc. 76, 5279 (1954).
33. W.H. Baur, Naturwiss. 44, 349 (1957) et Acta Cryst. 9, 515 (1956).
34. P. Heller, Phys. Rev. 146, 403 (1966).
35. Y. Le Corre, J. Phys. Rad. 19, 750 (1958).
36. D.T. Teaney, V.L. Moruzzi et B.E. Argyle, J. Appl. Phys. 37, 1122 (1966).
37. C.G. Windsor et R.W.H. Stevenson, Proc. Phys. Soc. 87, 501 (1966).
38. R. Nathans, F. Mentzinger et S.J. Pickart, J. Appl. Phys. 39, 1237 (1968).
39. O. Beckman et K. Knox, Phys. Rev. 121, 376 (1961).
(Le groupe d'espace paramagnétique D_{2h}^{16} utilisé ici est erroné, cf. Réf. 18).
40. W.J. Ince et A. Platzker, Phys. Rev. 175, 650 (1968).
41. W.J. Ince, D. Gable et A. Linz, Phys. Rev. 185, 482 (1969).
42. V.J. Minckiewicz, Y. Fujii et Y. Yamada, J. Phys. Soc. Japan 28, 443 (1970).
43. A.J. Heeger, O. Beckman et A.M. Portis, Phys. Rev. 123, 1652 (1961).
44. F. Matossi, Gruppen Theorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen, Springer, Berlin (1961).
45. G.F. Kostor, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler et H. Statz, Properties of the 32 Points Groups, M.I.T. Press, Cambridge (1963).
46. G. Parisot, C.R. Acad. Sci. Paris 265 B, 1192 (1967).
47. S.P.S. Porto, P.A. Fleury et T.C. Damen, Phys. Rev. 154, 522 (1967).
48. C.H. Perry et E.F. Young, J. Appl. Phys. 38, 4616 et 4624 (1967).

49. H.P. Baltes et F.K. Kneubuhl, Solid St. Comm. 8, 1029 (1970)
et références citées.
50. P. Moch, Communication privée.
51. R.M. White, Quantum Theory of Magnetism, Mc Graw-Hill Co, N.Y.
(1970).
52. F. Keffer, Handbuch der Physik, 18/2, Springer, Berlin (1966).
53. A. Okazaki, K.C. Turberfield et R.W.H. Stevenson, Phys. Letters
8, 9 (1964).
54. O. Nikotin, P.A. Lindgard et O.W. Dietrich, J. Phys. C. 2, 1168
(1969).
55. F.M. Johnson et A.H. Nethercot Jr., Phys. Rev. 114, 705 (1969).
56. M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill,
N.Y. (1963).
57. S. Freeman, Thèse, Princeton (1968).
58. M. Tinkham, Proc. Roy. Soc. (London) A 236, 535 (1956).
59. S.J. Pickart, M.F. Collins et C.G. Windsor, J. Appl. Phys. 37,
1054 (1966).
60. A.J. Heeger, A.M. Portis, D.T. Teaney et G. Witt, Phys. Rev.
Letters 7, 307 (1961).
61. T.M. Holden, R.A. Cowley, W.J.L. Buyers, E.C. Svenson et
R.H.W. Stevenson, J. Physique 32, C1-1184 (1971).
62. D. Bloor et D.H. Martin, Proc. Phys. Soc. (London) 78, 774 (1961).
63. S.J. Allen, R. Loudon et P.L. Richards, Phys. Rev. Letters 16,
463 (1966).
64. P.A. Fleury et R. Loudon, Phys. Rev. 166, 514 (1968).
65. R.L. Greene, D.D. Sell, W.M. Yen, A.L. Schawlow et R.M. White,
Phys. Rev. Letters 15, 656 (1965).
66. R. Loudon, Adv. Phys. 17, 243 (1968).
67. R.S. Meltzer, Thèse, University of Chicago (1968).
68. R.S. Meltzer et L.L. Lohr Jr., J. Chem. Phys. 49, 541 (1968).
69. T. Moriya, J. Appl. Phys. 39, 1042 (1968).
70. R.J. Elliott, M.F. Thorpe, G. Imbusch, R. Loudon et J.B. Parkin-
son, Phys. Rev. Letters 21, 147 (1968).
71. Y. Tanabe, T. Moriya et S. Sugano, Phys. Rev. Letters 15, 1023
(1965).
72. K. Gondaira et Y. Tanabe, J. Phys. Soc. Japan 21, 1527 (1966).

73. J.W. Halley et I.S. Silvera, Phys. Rev. Letters 15, 654 (1965).
74. J.W. Helley, Phys. Rev. 149, 423 (1966).
75. J. Ferguson, H.J. Guggenheim et Y. Tanabe, J. Appl. Phys. 36, 1046 (1965) et J. Chem. Phys. 45, 1134 (1966).
76. C.J. Bradley et B.L. Davies, Revs. Modern Phys. 40, 359 (1968).
77. J.O. Dimmock et R.G. Wheeler, J. Phys. Chem. Solids 23, 729 (1961).
78. A.P. Cracknell, Progr. Theor. Phys. 35, 196 (1966).
79. R. Moyal, Thèse 3è Cycle, Paris (1970).
80. P. Moch, R. Moyal, C. Dugautier et H.J. Guggenheim, J. Physique 32, C1-806 (1971).
81. G. Parisot, D.E.S., Paris (1965).
M. Balkanski, P. Moch et G. Parisot, J. Chem. Phys. 44, 940 (1966).
82. R.E. Dietz, A.E. Meixner, H.J. Guggenheim et A. Misetich, J. Luminescence 1-2, 279 (1970).
83. R. Le Toullec, Thèse, Paris (1968).
84. P. Moch, Thèse, Paris (1967).
85. P.L. Richards, J. Opt. Soc. Am. 54, 1474 (1964).
86. P.L. Richards in Spectroscopic Techniques, D.H. Martin Edit., p. 31, North Holland, Amsterdam (1967).
87. J. Connes, Thèse, Paris (1960).
88. G.A. Vanasse et H. Sakai in Progress in Optics, E. Wolf Edit., p. 261, North Holland, Amsterdam (1967).
89. P. Felgett, Thèse, Oxford (1951).
90. J.W. Cooley et J.W. Tukey, Mathematics of Computation 19, 296 (1965).
91. P. Moch, G. Parisot, R.E. Dietz et H.J. Guggenheim, Phys. Rev. Letters 21, 1596 (1968).
92. P. Moch, G. Parisot, R.E. Dietz et H.J. Guggenheim, Proc. Intern. Conf. on Light Scattering of Solids, p. 231, Springer New York (1969).
93. R.E. Dietz, G. Parisot, A.E. Meixner et H.J. Guggenheim, J. Appl. Phys. 41, 888 (1970).
94. G. Parisot, R.E. Dietz, H.J. Guggenheim, P. Moch et C. Dugautier, J de Physique 32, C1-803 (1971).
95. M.F. Thorpe, Phys. Rev. Letters 23, 472 (1969).

96. MF. Thrope, Phys. Rev. B2, 2690 (1970).
97. A. Oseroff et P.S. Pershan, Phys. Rev. Letters 21, 1593 (1968).
98. A. Oseroff, P.S. Pershan et M. Kestigian, Phys. Rev. 188, 1046 (1969).
99. M. Peter et J.B. Mock, Phys. Rev. 118, 137 (1960).
100. L.F. Johnson, R.E. Dietz et H.J. Guggenheim, Phys. Rev. Letters 11, 318 (1963).
101. R.E. Dietz, L.F. Johnson et H.J. Guggenheim, Physics of Quantum Electronics, P.L. Kelley Edit., Mc Graw-Hill, N.Y. (1966).
102. R.E. Dietz, A. Misetich et H.J. Guggenheim, Phys. Rev. Letters 16, 841 (1966).
103. T.G. Phillips et S.J. Allen, Communications privées.
104. R. Weber, Communication privée.
105. Les mesures ont été faites par T.Y. Kometani (Bell Labs.).
106. M.A. Butler, Thèse, Univ. Calif. Santa-Barbara (1969).
107. M. Butler, V. Jaccarino et N. Kaplan, J. de Physique C1, 718 (1971).
108. M. Butler, V. Jaccarino, N. Kaplan et H.J. Guggenheim, Phys. Rev. B1, 3058 (1970).
109. E. Shiles et D. Hone, J. Phys. Soc. Japan 28, 51 (1970).
110. P.S. Pershan et A. Oseroff, Phys. Rev. B1, 2359 (1970).
111. L. Landau et E.M. Lifshitz, Mécanique Quantique, Mir Edit., Moscou (1966).
112. D.L. Dexter in Solid State Physics, Vol. 6 (Seitz et Turnbull Edit., 1958), p. 353.
113. H.L. Davis, Phys. Rev. 120, 789 (1960).
114. L.R. Walker, Proc. Intern. Magnetism Conference, Nottingham (1964), et Communication privée.
115. D.L. Bullock, Phys. Rev. 137, A 1877 (1965).
116. T. Arai et B. Goodman, Phys. Rev. 155, 514 (1967).
117. A. Oseroff et P.S. Pershan, Intern. Conf. of Light Scattering, Paris (1971).
118. K.A. Brueckner dans Le Problème à N Corps, C de Witt Edit. Dunod, Paris (1958), Vol. I, p. 47.
119. V. Jaccarino dans Magnetism, édité par G.T. Rado et H. Suhl, Academic Press, N.Y. (1965), Vol. II A, p. 331.

120. L.R. Walker, Communication privée.
121. G. Parisot, S.J. Allen, R.E. Dietz, H.J. Guggenheim, R. Moyal, P. Moch et C. Dugautier, J. Appl. Phys. 41, 890 (1970).
122. R. Moyal, Thèse 3^è Cycle, Paris (1970).
123. H.M. Gladney, Phys. Rev. 146, 253 (1966).
124. R. Weber, J. Appl. Phys. 40, 995 (1969).
125. T. Nakamura et H. Taketa, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) 13, 129 (1955).
126. H. Kamimura, J. Appl. Phys. 35, 844 (1964).
127. M.E. Lines, Phys. Rev. 137, A 982 (1965).
128. A. Ishikawa et T. Moriya, J. Phys. Soc. Japan 30, 117 (1971).
129. P. Moch, J.P. Gosso et C. Dugautier, Conf. Intern. de Diffusion de la Lumière, Paris (1971).
130. R.M. MacFarlane, Conf. Intern. de Diffusion de la Lumière, Paris (1971) et Phys. Rev. Letters 25, 1454 (1970).
131. T.M. Holden, T.A. Cowley, W.J.L. Buyers et R.W.H. Stevenson, Solid St. Comm. 6, 145 (1968).
132. R. Weber, Phys. Rev. Letters 21, 1260 (1968).
133. P. Moch, Communication privée et Rapport d'activité 7, L.P.S., Université Paris VI (1970).
S.R. Chinn, Rapport d'activité 2, Lincoln Lab. (1970).
134. L.L. Chase et H.J. Guggenheim, Phys. Letters 28 A, 694 (1969).

ERRATA

<u>Page</u>	<u>Ligne</u>	<u>Texte (les modifications sont soulignées)</u>
1	9	... Ni^{2+} substitué <u>au</u> Mn^{2+}
5	24	au défaut) (<u>Un hamiltonian bilinéaire en opérateurs de boson permet d'obtenir ce résultat [2]</u>).
6	dernière	.. une transformation de Fourier et <u>une diagonalisation canonique</u>).
7	7	perturbation faible, <u>au moins dans l'évaluation des énergies</u>
	19	approximation harmonique <u>pour des excitations isolées à basse température</u> .
	21	phonons. Les interactions ...
12	12	insérer entre les lignes 12 et 13 : - effets de champ cristallin en l'absence de blocage orbital
16	6	$\Delta E = (z-1) \{ - 2J (-S+1)S - [- 2J(-S)S] \}$
	9	... sur l'impureté <u>elle-même</u>
22 et 22 bis		Les modes $\tilde{\gamma}_{xz}$ et $\tilde{\gamma}_{yz}$ sont intervertis dans les formules et sur la figure 10.
29	5	Le groupe magnétique ponctuel est $D_{4h}(D_{2h})$
	6 et 7	Remplacer 2 fois " C_{2h} " par " <u>D_{2h}</u> "
48	6	... puisque $(M_2^+)^2 = \underline{\underline{\Gamma_1^+}}$
49	5	γ_2 (spins) = = <u>$\underline{\underline{\Gamma_2^+}}$</u>
50	6	... de façon ...
	9	$\Gamma \times \Gamma^* = \underline{\underline{\Gamma_1^+}}$
51	8	$W_{\text{initial} \rightarrow \text{final}} \propto \dots\dots\dots ^2$

<u>Page</u>	<u>Ligne</u>	<u>Textes (modifications soulignées)</u>
52	8	de symétrie f, soit $ s_0 f\rangle$...
55	19	... la symétrie magnétique <u>du site</u> est $D_{4h}(C_{4h})$
55 bis	dernière	$RbMnF_3-Ni^{2+}$ et $KMnF_3-Ni^{2+}$ <u>pour une symétrie de site $D_{4h}(C_{4h})$.</u>
58	19	un miroir concentrique au premier. <u>reçoit</u> ...
63	13	De toute façon ..
	26	Cooley et Tukey [90].
68	6	on obtient <u>[7]</u> :
70	18	... sans magnon (<u>il s'agit des excitations du cristal pur</u>) : un couplage ..
70 bis		Les 1ère, 2ème et 3ème colonnes du tableau VI correspondent respectivement à MnF_2 , $RbMnF_3$ et $KMnF_3$.
78	20	calcul de champ moléculaire $E_{\underline{s_0}}^2 \sim 2 E_{\underline{s_0}}$
	23	$g_{\underline{s_0}}^2 \approx 2 g_{Ni}$
	24	$g_{\underline{s_0}} \approx g_{Ni}$
79	1	$E_{\text{paire}} \approx E_{\underline{s_0}} + \dots$
	18	$\Delta E = 2E_{\underline{s_0}} - E_{\underline{s_0}}^2 - 2D$
87	23-24	et néglige <u>en partie</u> les effets.... de spin <u>dans les énergies d'Ising.</u>

<u>Page</u>	<u>Ligne</u>	<u>Textes (modifications soulignées)</u>
92-93		L'Appendice B n'a pas été inclus dans le texte.
92	1-2	<u>Seuls les termes J_1 contribuent au 1er ordre</u>
	12	matrice zxz , <u>que l'on diagonalise.</u>
104		L'Appendice C n'a pas été inclus dans le texte.
104 ter	21	$E_{s0}^2 = 2E_{s0}^2 = \underline{511,8} \text{ cm}^{-1}$
	22	$E_{s0}^2 \text{ Ising} - E_{s0}^2 \text{ Exp} = 12,1 \text{ cm}^{-1}$
111	11	ϵ varie entre des limites <u>faibles</u> ($0 < \epsilon < 0,1$)
	15	$\epsilon = 0,1, \Delta E_{s0}^2 \sim 4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$
116	12	Ajouter le paragraphe suivant : 3°) <u>Des mesures de susceptibilité</u> dans les cristaux mixtes $\text{KMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_3$ ($5 \% < x < 54 \%$) montrent que $J_{\text{Mn-Ni}}$ est indépendant de la concentration. (T. Hashimoto et al., J. Phys. Soc. Jap, 1963, <u>18</u> , 1140).
121	18	...d'impureté <u>[20-24]</u> .
	23	<u>on peut penser que</u> l'écart des facteurs de Landé...
	25	...du magnon d'impureté <u>mais ce n'est pas toujours nécessairement le cas.</u>

<u>Page</u>	<u>Ligne</u>	<u>Textes (modifications soulignées)</u>
122	16	et $z = 6$ (perovskites) - <u>$S'/(zS-S') \sim 0,07$. Pour $z = 8$, $-S'/(zS-S') \sim 0,05$.</u>
	20	Thorpe trouve pour $\Delta g_{s_0} = g_{s_0} - g'$:
123	5	supprimer "(A > 0)" après " $g_{s_0} \approx \dots$ "
137	24	...les élargit <u>beaucoup</u> ...
141	25	$S_x^2 - S_y^2 = \frac{1}{2} (S^{+2} + S^{-2})$
143	6	Pour α petit, <u>l'ordre</u> ...
153	4	...à l'étude de l'ion <u>Co²⁺</u> dans MnF ₂
156	16-18	... , $E_1(\underline{40J'}) - E_0(\underline{40J'})$, ($\alpha = \underline{40J'}$) ; ... , $E_0(\underline{38J'}) - E_0(\underline{40J'}) - 35J_2 + 10J_1$; ... , $E_1(\underline{38J'}) - E_0(\underline{40J'}) - 35J_2 + 10J_1$;
157	8	La correction est de l'ordre de 0,08 (soit <u>$g_{MP} - g_{s_0} \approx 1,92$</u>).
158		L'Appendice D n'a pas été inclus dans le texte.
167		N.B. La symétrie <u>C_{2h} introduit</u> une différence.... pas compte ici. <u>(S.J. Allen -communication privée -</u> <u>a montré que selon le site choisi, on obtient soit</u> <u>$D_1 = \dots = D_4$ soit $D_5 = \dots = D_8 = 0$.</u>

<u>Page</u>	<u>Ligne</u>	<u>Textes (modifications soulignées)</u>
170	18	mécanisme simple (<u>interdit par symétrie</u>).
175	15	Ajouter les phrases suivantes : Des modes résonnants de magnons et d'excitons ont été étudiés en diffusion de neutrons par le groupe de Chalk River et en fluorescence par Missetich, Dietz et Guggenheim (Proc. Conf. Localized Excitations in Solids at Irvine, p. 379, 1968, Ple- num Press). (R.A. Cowley et W.J.L. Buyers, en cours de publication Revs. Mod. Phys. 1972).

BIBLIOGRAPHIE (ERRATA)

Références

2	 <u>Plenum Press (1969)</u>
6	 <u>Guggenheim</u> ...
9	 M. Bloch-Nauciel, J. de Physique <u>29</u> , 694 (1968) et Ann. Physique <u>5</u> , 139 (1970)
29	 <u>Paris (1968)</u>
45	G.F. <u>Koster</u> ...
74	J.W. <u>Halley</u> ...
96	M.F. <u>Thorpe</u> ...

Trois références supplémentaires sont indiquées ci-dessus (errata p. 116 et 175).

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI

II, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : ES. SCIENCES

THESE DE : SCIENCES PHYSIQUES

NOM : PARISOT

Prénoms : Georges

né le 12 Février 1939 à PARIS Seine Dép^t :

1ère THESE : Magnons localisés sur les impuretés Ni^{2+} et Co^{2+} dans les fluorures manganeux. Etude par absorption infrarouge et interprétation des résultats spectroscopiques.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le 13 Janvier 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A. HERRIN

